

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-108826

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

G02B 5/30

G02B 1/11

(21)Application number : 11-283054

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1999

(72)Inventor : YUASA MOTOKAZU
SAWADA TAKAHIKO

(54) PROTECTIVE FILM FOR POLARIZER, ITS MANUFACTURING METHOD AND POLARIZING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a protective film for polarizer having excellent durability, showing little variation in birefringence when external force is applied to the protective film for a polarizer due to variation in dimension of the polarizer or the like and generating neither color irregularity nor lowering of contrast when incorporated in a liquid crystal display, and to provide a polarizing plate utilizing it.

SOLUTION: The protective film for polarizer is characterized by having a reflection preventing layer, which is obtained with a method for generating discharge plasma for example by applying a pulsed electric field between electrodes placed opposite to each other under a pressure close to atmospheric pressure in an gaseous atmosphere containing a metal compound, formed on a substrate film whose absolute value of photoelastic constant is not more than 20×10^{-7} cm²/kgf.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polarizer protection film characterized by forming the acid-resisting layer on the base material film whose absolute values of a photoelastic coefficient are below $20 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{kgf}$.

[Claim 2] The manufacture approach of the polarizer protection film according to claim 1 characterized by generating the discharge plasma and forming an acid-resisting layer by carrying out the seal of approval of the electric field pulse-ized between counterelectrodes in the gas ambient atmosphere which contains metallic compounds under the pressure near the atmospheric pressure.

[Claim 3] The polarizing plate with which a polarizer protection film according to claim 1 is characterized by having pasted at least one side of a polarizer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a polarizer protection film, its manufacture approach, and the polarizing plate that used said protection film. When it excels in endurance and change of a birefringence builds a small polarizer protection film and its manufacture approach, and the list aforementioned protection film into a liquid crystal display in more detail, it is related with the polarizing plate which color nonuniformity, a contrast fall, etc. do not discover.

[0002]

[Description of the Prior Art] The laminating of the protection film is carried out to both sides of a polarizer, and the polarizing plate used for a liquid crystal display etc. is formed in them.

Conventionally, as a polarizer, the extension polyvinyl alcohol film adsorbed in iodine or dichromatic dye is used, and the triacetyl cellulose film is used as a protection film.

[0003] However, when the triacetyl cellulose film did not have thermal resistance and enough moisture resistance and they used it under an elevated temperature or under highly humid, it had the fault that triacetyl cellulose hydrolyzes, transparency falls, the polarizing plate engine performance fell or the degree of polarization of a polarizer fell [**** / that a polarizer and a triacetyl cellulose film exfoliate].

[0004] On the other hand, for example, the polarizing plate which used the polycarbonate (henceforth PC) film which adjusted molecular weight and Tg and was excellent in endurance as a polarizer protection film is indicated by JP,8-62419,A.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since moisture resistance and thermal resistance are high compared with a triacetyl cellulose film, the above-mentioned polarizer protection film is obtained. Although excelled in endurance, when external force joined a polarizer protection film by the dimensional change of a polarizer etc. at the time of actual use, the birefringence of a polarizer protection film changed, and the polarizing plate had the trouble that color nonuniformity and a contrast fall were discovered, when especially a polarizing plate was built into a liquid crystal display for this reason.

[0006] Even if it is the case where this invention person etc. reduced change of the birefringence of a polarizer protection film in view of the above-mentioned viewpoint, and it uses for a liquid crystal display The result studied wholeheartedly that the polarizing plate which does not have color nonuniformity and was excellent in contrast should be offered, When the film with which the acid-resisting layer was formed in the front face of the base material film which the absolute value of a photoelastic coefficient adjusted to below $20 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{kgf}$ was used as a polarizer protection film, it came to complete header this invention for the above-mentioned technical problem being solvable.

[0007] It excels in endurance, when external force joins a polarizer protection film by the dimensional change of a polarizer etc., change of a birefringence is small, and this invention aims at offering the polarizing plate using color nonuniformity and said polarizer protection film which a contrast fall does not discover, when it includes in a liquid crystal display. Furthermore, this invention aims at offering the approach that the above-mentioned polarizer protection film can

be manufactured near the atmospheric pressure in a short time.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, in this invention (henceforth "this invention 1") according to claim 1, the polarizer protection film characterized by forming the acid-resisting layer on the base material film whose absolute values of a photoelastic coefficient are below $20 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{kgf}$ is offered. Moreover, under the pressure near the atmospheric pressure, by carrying out the seal of approval of the electric field pulse-ized between counterelectrodes in the gas ambient atmosphere containing metallic compounds, the discharge plasma is generated and the manufacture approach of the polarizer protection film according to claim 1 characterized by forming an acid-resisting layer is offered in this invention (henceforth "this invention 2") according to claim 2.

[0009] Moreover, in this invention (henceforth "this invention 3") according to claim 3, the polarizing plate with which a polarizer protection film according to claim 1 is characterized by having pasted at least one side of a polarizer is offered.

[0010] Hereafter, the configuration of this invention is explained in full detail.

[0011] The resin for base material films in <base material film> this invention is except triacetyl cellulose, especially if there is transparency as a polarizer protection film, it will not be limited, but transparent commercial resin is used. As such resin, a polycarbonate, Pori Sall John, polyarylate, a polyether ape phon, norbornene system resin, styrene (it is hereafter written as St) system resin, a styrene maleic-anhydride copolymer, a styrene maleimide copolymer, polyethylene oxide, polymethylmethacrylate (it is hereafter written as MMA), MMA-St system resin, acrylonitrile styrene resin, the poly methyl pentene, polyvinylidene fluoride, polyphenylene ether, a polyvinyl chloride, etc. are mentioned, for example.

[0012] The above-mentioned base material film may be constituted by two or more sorts of resin. In that case, the combination of polymethylmethacrylate, polyethylene oxide and polymethylmethacrylate, polyvinylidene fluoride and polymethylmethacrylate, a polyvinyl chloride and polyphenylene ether, polystyrene and polyphenylene ether, a styrene MAREIDO polymer, a polycarbonate, a styrene maleic-anhydride copolymer and a polycarbonate, and polystyrene is mentioned as a desirable combination preferably [that resin of each other with sufficient compatibility is chosen]. Especially, the combination of the point of thermal resistance, adhesiveness, transparency, and reinforcement to a polycarbonate, a styrene maleic-anhydride copolymer and a polycarbonate, and polystyrene is the most desirable.

[0013] Moreover, in order to secure the compatibility of the two or more above-mentioned sorts of resin, the 3rd component called a compatibilizer may be added. As such a compatibilizer, it is (1), for example. The block polymer or the graft polymer which has the same component as Polymer A and Polymer B which constitute a blend system, and (2) The method of using the polymer C with high compatibility for each of the block polymer or the graft polymer which has the polymer C component mixed in the shape of a molecule to the method of one of Polymer A or Polymer B, the (3) polymer A, and Polymer B is mentioned.

[0014] Although the usual approaches, such as the solution casting method and the melting fabricating method, are used as a means to fabricate a base material film, from the two or more above-mentioned sorts of resin, the point of productivity to the melting fabricating method is desirable. The approach using the T die as a melting fabricating method, melting extrusion methods, such as a tubular film process, the calender method, the heat pressing method, and an injection-molding method are used. Especially, since productivity and thickness precision are good, the T-die fabricating method is desirable.

[0015] From a hopper, the supply approach of the resin of two or more sorts of raw materials may carry out predetermined loadings supply, and may supply a resin pellet to coincidence independently by third feed, a tandem, etc. Moreover, when blending by melting kneading, it is desirable to use a biaxial extruder from the field of kneading nature.

[0016] the photoelastic coefficient of the base material film fabricated in order to prevent color nonuniformity when change of a birefringence is small and includes in a display, and the fall of contrast -- 20×10^{-7} -- it is necessary to carry out to below $10 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{kgf}$ preferably below $7 \text{cm}^2 / \text{kgf}$ A photoelastic coefficient is small or this is attained by a blend or carrying out a

laminating in the resin with which the signs of positive/negative differ.

[0017] As an example of the resin which has the above-mentioned forward opto elastic constant, the copolymer with which a polycarbonate (PC), the poly amide (PSu), polyarylate, polyether sulphone, polyethylene terephthalate (PET), polystyrene, norbornene ring-opening-polymerization hydrogenation objects, and these monomer units were contained is mentioned.

[0018] As an example of the resin which has the above-mentioned negative opto elastic constant, a copolymer, an ethylene-tetracyclo dodecen copolymer, etc. containing homopolymers and these monomer units, such as methyl methacrylate (MMA) and alpha methyl styrene, are mentioned.

[0019] In this invention, a photoelastic coefficient is resin physical properties defined below. The case where the refractive index of the direction which stress requires becomes larger than the refractive index of a direction perpendicular to the direction which stress requires is made as forward, the case where it becomes small is made negative, and they are the applied external force and the value calculated by the following formula from the phase contrast variation as $[(\text{phase contrast } R_e) \times \text{film width } (W)]$ and an inclination with $[a \text{ hauling load } (P)]$ in fact.
 $\Delta n = C \sigma$ -- Δn : birefringence C: -- photoelastic coefficient cm^2 / kgf σ : stress Kgf/cm^2

It $(\text{phase-contrast } R_e) = \text{film thickness } (d) \times \Delta n$ Depends, film width (W) is applied to $R_e = C \sigma \times d$ both sides, and the following relational expression is obtained.

$R_e \times W = C \sigma \times d \times W = C \times P$ (load)

[0020] Since transparency will fall if reinforcement will fall if it becomes thin, and it becomes thick, or the birefringence is high and the thickness of the above-mentioned base material film is kept, 5-500 micrometers is desirable, and is 10-150 micrometers more preferably, and it is 15-100 micrometers still more preferably.

[0021] Since it will be hard coming to paste up with a polarizer with adhesives if it becomes small, 40 dynes /or more of wetting characteristics of the above-mentioned base material film are required cm, and they are 50 dynes/cm or more preferably. The wetting characteristic said here is the value which meant the critical surface tension by Zisman and was measured with the standard wetting reagent based on JIS-K6768.

[0022] As an approach of carrying out $[\text{cm}]$ the wetting characteristic of the above-mentioned base material film in 40 dynes /or more, the approach of well-known arbitration is used conventionally. (1) the monomer which has adhesives and the functional group which can react -- or $[\text{for example,}]$ The approach and (2) which coat a polarizer protection film front face with a polymer Coupling agent approach, The various chemical preparation approaches, such as a powerful chemical treatment method of oxidizing power, the chemical treatment method for removing a surface layer, a chemical treatment method as a surface roughening means, and a CASING approach that strengthens a surface layer, and (3) Various physical arts, such as glow discharge processing, plasma treatment, and UV irradiation processing, etc. are mentioned.

[0023] When the rebound ace court engine performance is required by the base material film of this invention, a rebound ace court layer can be prepared on the above-mentioned film. Especially as a rebound ace court agent used for the above-mentioned rebound ace court layer, it is not limited but the thing of the ultraviolet curing (UV hardening) currently generally used, electron ray hardening (EB hardening), and a heat-curing mold is used.

[0024] The acid-resisting layer in $\langle \text{acid-resisting layer} \rangle$ this invention will be obtained by not being limited especially, for example, combining a low refractive-index ingredient thin film monolayer or a low refractive-index ingredient thin film, and a high refractive-index thin film, if an acid-resisting function can be given.

[0025] as the above-mentioned low refractive-index ingredient, the polymerization film of a fluorine system, SiO_2 , aluminum 2O_3 , MgF , etc. mention, for example -- having -- as the above-mentioned quantity refractive-index ingredient -- TiO_2 , ZnO , and ZrO_2 etc. -- metallic carbide, such as metal nitrides, such as metals, such as a metallic oxide, and Au, Ag, aluminum, Cu, nickel, and TiN , AlN , and TiC , etc. is mentioned. The above-mentioned ingredient is suitably chosen by military requirements, such as acid resistibility ability, transparency, electrification ***, and electromagnetic wave cutoff.

[0026] Since the wavelength field of the visible ray which expects the acid-resisting effectiveness is 380-780nm and is located in the range of 450-650nm where especially visibility is high, if the thickness of an acid-resisting layer is set as $\approx 30\%$ of range focusing on the thickness which can respond to the wavelength of 550nm, the acid-resisting effectiveness over a visible ray is fully expected.

[0027] Especially the laminating approach of the acid-resisting layer to the above-mentioned base material film is not limited, but sputtering, vacuum evaporation, plasma chemistry vacuum evaporation (following, CVD), coating, etc. are mentioned.

[0028] In <formation approach of acid-resisting layer> this invention 2, it is characterized by using the discharge plasma generated by impressing the electric field pulse-ized between counterelectrodes in the gas ambient atmosphere containing metallic compounds under the pressure near the atmospheric pressure as an approach of forming an acid-resisting layer on the above-mentioned base material film.

[0029] Below, the formation approach of the above-mentioned acid-resisting layer by the ordinary pressure plasma-CVD method is explained in full detail. Since continuation membrane formation of a coating method EQC is attained in addition to the membranous quality of a sputtering EQC being obtained when membranes are formed on the following conditions, productivity is also very high.

[0030] In the formation approach of the above-mentioned acid-resisting layer, the pressure near the atmospheric pressure means the pressure of 100 - 800Torr, especially, pressure regulation is easy and it is desirable to consider as the pressure range of 700 - 780Torr which becomes easy [an equipment configuration].

[0031] Moreover, although the pulse-ized current flows in forming pulse electric field in inter-electrode, the value which \approx (ed) the maximum of that pulse current, i.e., peak to peak value, in the above-mentioned area is said in this case.

[0032] In the formation approach (it may be hereafter called the thin film formation approach suitably) of the above-mentioned acid-resisting layer in this invention, it is desirable that it is made to process between the solid dielectrics installed in the opposed face of between the solid dielectric of the above-mentioned counterelectrode which installed the solid dielectric in one of opposed faces at least, and was installed in the opposed face of one electrode, and the electrodes of another side, or the both sides of a counterelectrode by arranging a base material.

[0033] In the glow discharge under the pressure near the atmospheric pressure, a discharge current consistency reflects a plasma consistency for the following reason. 0.2-300mA/cm² which described above the inter-electrode discharge current consistency under the pressure near the atmospheric pressure of the gas ambient atmosphere containing metallic compounds By considering as the range, plasma excitation of the metallic compounds is carried out, and the plasma is maintained at a glow discharge condition, and it becomes possible to make it result in formation of an acid-resisting layer.

[0034] Moreover, when the inter-electrode discharge current consistency in this invention means the value which \approx (ed) the current value which flows to inter-electrode by discharge in the area of the direction which intersects perpendicularly with the flow direction of the current in discharge space and the thing of an parallel monotonous mold is used as an electrode, it is equivalent to the value which \approx (ed) the above-mentioned current value by the opposed face product.

[0035] Generally the electron density in the plasma and the so-called plasma consistency are measured by the probe method or the electromagnetic wave method.

[0036] However, by the pressure near the atmospheric pressure, since inter-electrode discharge tends to shift to arc discharge originally, in the probe method which inserts a probe into the plasma, an arc current flows to a probe and exact measurement cannot be performed.

[0037] Moreover, since the information acquired according to the class of gas differs, the electromagnetic wave method by emission spectral analysis, laser absorption spectrometry, etc. is difficult to analyze.

[0038] On the other hand, in the glow discharge under the pressure near the atmospheric pressure, since the gas molecule consistency is large as compared with low-gas-pressure

discharge, after ionization, the life to recombination is short and an electronic mean free path is also short. Therefore, there is the description that glow discharge space is limited to the space inserted into the electrode.

[0039] So, the electron in the plasma was transformed into the current value through the electrode as it was, it was thought that electron density (plasma consistency) was a value reflecting a discharge current consistency, and according to this invention person's etc. experiment, it has become clear with this discharge current consistency for thin film formation control to be possible.

[0040] The measuring circuit Fig. used for measurement of the discharge voltage and the discharge current is indicated to be the discharge plasma generator which this invention persons used for drawing 1.

[0041] In this discharge plasma generator, while forming pulse electric field between an electrode 1 and 2 by impressing the electrode 1 of the pair of an parallel monotonous mold, and the electric field by which kV order was pulse-ized from the pulse power source 3 among two, the solid dielectric 4 was installed in the opposed face of the electrode 2 of one of these.

[0042] And by carrying out series connection of the resistance 5 to one electrode 2 between ground potentials, and connecting the both ends of the resistance 5 to an oscilloscope 7 through the BNC terminal 6, the electrical-potential-difference value of the both ends of resistance 5 was measured, and it converted into the discharge current using the resistance of the resistance 5.

[0043] Moreover, discharge voltage was measured by measuring the potential difference with ground potential with the BNC terminal 9 - an oscilloscope 7, after attenuating the potential of an electrode 1 to 1/1000 with the high-pressure probe 8.

[0044] the RF oscilloscope which the oscilloscope 7 with which measurement was presented in this measuring circuit since the discharge current by pulse electric field had repeated energization and cutoff at the high speed can measure [of the nanosecond order corresponding to the rate of rise of that pulse] -- concrete -- the product made from the Iwasaki news agency -- it was referred to as oscilloscope DS-9122.

[0045] Moreover, the high-pressure probe 8 used for attenuation of discharge voltage was set to high-pressure probe SK-301HV made from the Iwasaki news agency.

[0046] A measurement result is illustrated to drawing 2. drawing 2 -- setting -- a wave -- 1 -- discharge voltage -- it is -- a wave -- 2 is a wave showing the discharge current. The discharge current consistency by formation of pulse electric field is the value which *(ed) the current reduced property of this peak to peak value of wave 2 in the area of an electrode opposed face.

[0047] now, the inside of the gas ambient atmosphere which contains metallic compounds in the thin film formation approach of this invention -- and a discharge current consistency [in / in the bottom of the pressure near the atmospheric pressure / inter-electrode] -- 0.2 - 300 mA/cm² it is -- in order to boil the range comparatively and to realize easily, the approach of impressing the pulse-ized electric field between counterelectrodes can be mentioned.

[0048] With the approach of impressing the usual alternating current electric field to the bottom of the pressure near the atmospheric pressure, the above-mentioned discharge current consistencies are 0.1 mA/cm². It is difficult to maintain the plasma of metallic compounds with which only the following low range is attained but a metallic element content thin film is formed. Under the pressure near the atmospheric pressure, it is stabilized, and a glow discharge condition is not continued, but shifting to arc discharge in an instant is actually known for gas other than the gas of specification, such as helium and a ketone.

[0049] Then, in this invention, by impressing the electrical potential difference pulse-ized by inter-electrode, inter-electrode discharge is stopped, before shifting to arc discharge from glow discharge. By forming such periodic pulse electric field in inter-electrode, pulse-glow discharge will occur repeatedly microscopically and a glow discharge condition will continue as a result.

[0050] as mentioned above, the glow discharge condition stabilized under the pressure near the atmospheric pressure by moreover impressing the pulse-ized electric field to inter-electrode in the ambient atmosphere containing metallic compounds -- a discharge current consistency -- 0.2-300mA/cm² it is -- the discharge plasma can be generated over a long period of time, and it

can be made to result in formation of an acid-resisting layer

[0051] In this invention, the metallic compounds used for an acid-resisting layer Although not limited especially, electron density is enlarged in glow discharge. The viewpoint of making gas decomposing efficiently and heightening the thin film organization potency force to dimethylsilane; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$, tetramethylsilane; $\text{-- Si}(\text{CH}_3)_4$ and tetra-dimethylamino titanium; $\text{Ti} \text{--} [\text{-- N}(\text{CH}_3)_2]_4$ etc. -- an organometallic compound -- mono-silane; -- SiH_4 and disilane; Si two H_6 etc. -- metal hydride -- Dichlorosilane; SiH_2Cl_2 and trichlorosilane; SiHCl_3 , titanium chloride; -- TiCl_4 etc. -- a metal halogenated compound and tetramethoxy silane; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ -- tetra-ethoxy silane; $\text{-- Si}(\text{OC two H}_5)_4$, tetra-ethoxy titanium; $\text{Ti}(\text{OC two H}_5)_4$, and tetraisopropoxy titanium; $\text{Ti}(\text{OC three H}_7)_4$ etc. -- it is desirable to use a metal alkoxide etc. When safety is taken into consideration, it is desirable also in these from metal hydride and a metal alkoxide not having the danger of ignition and explosion in ordinary temperature and atmospheric air, and since there is no generating of corrosive and harmful gas, a metal alkoxide is still more desirable.

[0052] for introducing metallic compounds to discharge space -- metallic compounds -- ordinary temperature ordinary pressure -- it is -- a gas, a liquid, and a solid-state -- you may be in which condition. In the case of a gas, it can introduce into discharge space as it is, but it is used, making it evaporate with means, such as heating and reduced pressure, in the case of a liquid and a solid-state.

[0053] When evaporating metallic compounds with heating and using them, it is a liquid in the ordinary temperature of a tetra-ethoxy silane, tetraisopropoxy titanium, etc., and the metal alkoxide whose boiling point is 200 degrees C or less is suitable for the thin film formation approach of this invention. The above-mentioned metal alkoxide may be diluted and used with a solvent, and a solvent is not cared about even if organic solvents and these mixed solvents, such as a methanol, ethanol, and n-hexane, are used. Since the above-mentioned diluent solvent is disassembled the shape of a molecule, and in the shape of an atom in glow discharge, the effect to the thin film formed can be disregarded.

[0054] As mentioned above, it is desirable to use a metal alkoxide as metallic compounds in this invention.

[0055] As mentioned above, "the gas ambient atmosphere containing metallic compounds" does not ask the gas ambient atmosphere in which metallic compounds carry out plasma discharge about how of concentration, but means being contained as one component, and the gas ambient atmosphere may be occupied by the metallic-compounds independent.

[0056] However, as for above-mentioned metallic compounds, it is desirable from the viewpoint of economical efficiency and safety to dilute not with an independent ambient atmosphere but with dilution gas which is illustrated below.

[0057] As the above-mentioned dilution gas, helium, neon, an argon, a xenon, nitrogen, etc. are mentioned and at least one sort of such mixture is used.

[0058] Furthermore, in order to acquire the high density plasma, it is effective to decompose gas under existence of the compound (compound with large molecular weight) which has many electrons, and it can be applied also to the above-mentioned dilution gas.

[0059] Therefore, as for the dilution gas used for this invention, it is desirable that molecular weight is ten or more. When molecular weight uses as a diluent a gas like the helium which is less than ten, even if glow discharge continues, only the low discharge condition of electron density can be attained and it does not result in formation of a thin film, or a formation rate is too slow and brings an uneconomical result.

[0060] Therefore, as for the presentation of the controlled atmosphere which performs plasma discharge, it is desirable that it is the mixed gas which consists of 99.9999 to metallic-compounds 0.0001 -- 10 volume %, argon, and/or nitrogen 90 volume %. It is because the high density plasma is hard to be acquired, remarkable improvement does not necessarily appear in a thin film formation rate even if thin film formation effectiveness worsens and exceeds 10 volume % and it becomes disadvantageous economically, when metallic compounds are under 0.0001 volume %.

[0061] In the above-mentioned thin film formation approach, alloys, such as metal simple

substances, such as copper and aluminum, stainless steel, and brass, or an intermetallic compound can be mentioned as the quality of the material of the electrode used in order to generate the discharge plasma.

[0062] moreover, as for the above-mentioned electrode, it is desirable that it is the structure where an inter-electrode distance serves as about 1 law in order to avoid generating of the arc discharge by electric-field concentration, and an parallel monotonous mold, a cylinder opposite monotonous mold, a ball opposite monotonous mold, a hyperboloid opposite monotonous mold, coaxial-circles telescopic structure, etc. can be mentioned as electrode structure of fulfilling this condition.

[0063] Moreover, in this invention, it is desirable to install a solid dielectric in one side or the both sides of an opposed face of the above-mentioned electrode. Moreover, if there is a part where electrodes counter directly, without being covered with a fixed dielectric, since it will become easy to produce arc discharge from there, a solid dielectric is stuck to the electrode of the side which installs this, and covers the opposed face of the touching electrode completely.

[0064] Although the shape of the shape of a sheet and a film has, if it is desirable that thickness is about 0.5-5mm as for the configuration of the above-mentioned solid dielectric and it is too thick, it will take the high voltage to generate the discharge plasma, if too thin, dielectric breakdown will happen at the time of electrical-potential-difference impression, and arc discharge will generate it. [of a thing]

[0065] As for the quality of the material of this solid dielectric, multiple oxides, such as metallic oxides, such as plastics, such as polytetrafluoroethylene and polyethylene terephthalate, glass, a silicon dioxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, and diacid-ized titanium, and barium titanate, etc. are mentioned.

[0066] However, as for the above-mentioned solid dielectric, it is desirable that specific inductive capacity is two (bottom of 25-degree-C environment, following **) or more. Polytetrafluoroethylene, glass, a metal oxide film, etc. can be mentioned as such a dielectric.

[0067] moreover, a discharge current consistency -- 0.2 - 300 mA/cm² it is -- in order to be stabilized and to generate the discharge plasma, it is advantageous if specific inductive capacity uses ten or more fixed dielectrics.

[0068] Although especially the upper limit of specific inductive capacity is not limited, about 18,500 thing is known for the actual ingredient. It is desirable for specific inductive capacity to consist of a metallic-oxide coat mixed with 5 - 50 % of the weight of oxidization titanium and 50 - 95 % of the weight of aluminum oxides or a metallic-oxide coat containing a zirconium dioxide as ten or more solid dielectrics, and to use that whose thickness of the coat is 10-1000 micrometers.

[0069] Although an inter-electrode distance of the pair in this invention is determined in consideration of the thickness of a solid dielectric, the magnitude of applied voltage, the use purpose of the plasma, etc., it is desirable to be referred to as 1-50mm. If less than 1mm is insufficient for preparing the opening for arrangement of the base material at the time of using for surface treatment etc. the plasma generated in the meantime and 50mm is exceeded, it will become difficult to generate the uniform discharge plasma.

[0070] In this invention, when impressing a pulse voltage to inter-electrode, although especially the pulse shape is not limited, an impulse mold which is illustrated to drawing 3 (A) and (B), a square wave mold which is illustrated to (C), a modulation mold which is illustrated to (D), etc. can be used. although that whose applied voltage is the repeat of positive/negative was illustrated to this drawing 3 -- one of forward or negative polar pulse voltages, and the so-called piece -- a wavelike pulse voltage may be impressed.

[0071] In this invention, ionization of the gas at the time of the pulse voltage impressed to inter-electrode being plasma generating, so that the build up time and falling time amount of the pulse are short is performed efficiently.

[0072] As for especially the standup of the pulse voltage impressed to inter-electrode, it is desirable to be referred to as 100 or less microseconds. If 100 microseconds is surpassed, a discharge condition will tend to shift to arc discharge, and will become unstable. Moreover, it is effective in the pulse electric field of such the high-speed rise time realizing the high discharge

condition of electron density.

[0073] Although especially the falling time amount of a pulse voltage is not specified, a thing high-speed to the same extent as build up time is desirable, and is 100 or less microseconds more preferably.

[0074] Moreover, although it starts and especially the minimum of /falling time amount does not limit, if a power unit etc. is taken into consideration, 40ns or more is realistic.

[0075] In addition, build up time here shall mean the time amount whose sense of electrical-potential-difference change is forward continuously, and falling time amount shall point out the time amount whose sense of electrical-potential-difference change is negative continuously.

[0076] Moreover, the pulse electric field formed in inter-electrode may be suitably modulated in the pulse shape, a standup, falling time amount, and a frequency.

[0077] In addition, pulse electric field have a high frequency and the one where pulse width is shorter is suitable for high-speed continuation thin film formation.

[0078] As for the frequency of the pulse electric field impressed to inter-electrode in this invention, it is desirable to consider as the range of 0.5kHz - 100kHz. If a thin film formation rate is too slow in it being less than 0.5kHz, it is not realistic and it exceeds 100kHz, it will become easy to generate arc discharge. The frequency of pulse electric field is 1kHz more preferably.

[0079] Moreover, as for the pulse length in pulse electric field, it is desirable that it is 1 microsecond - 1000 microseconds, and it is 3 microseconds - 200 microseconds more preferably. Discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing, and if 1000 microseconds is exceeded, it will become easy to shift to arc discharge.

[0080] Here, although pulse length means the continuation persistence time of one pulse shape in the pulse electric field by which ON-OFF is repeated and is pulse continuation timer pulse duty time amount in the wave of drawing 4 (a) as illustrated to drawing 4, the time amount including two or more pulses which ON continues is said in the wave of drawing 4 (b).

[0081] Furthermore, in this invention, although pulse field strength is suitably chosen by the use purpose of the discharge plasma etc., considering as 1 - 100 kV/cm is desirable.

[0082] If a thin film formation rate becomes it slow that it is less than 1 kV/cm and it exceeds 100kV, since arc discharge occurs, it is not desirable.

[0083] A block diagram shows the example of a configuration of the power circuit for forming the pulse electric field with which are satisfied of the above monograph affairs to drawing 5, and an equivalent circuit diagram shows the principle of the actuation to drawing 6. In drawing 6, SW 1-4 is a semiconductor device which functions as a switch within the switching inverter circuit in drawing 5, and both the standups and falling time amount of field strength 1 - 100 kV/cm, and a pulse can realize formation of the high voltage for 40ns - 100 microseconds, and high-speed pulse electric field as each of these components by using the semiconductor device which has the turn-on time and the turn-off time for 500 or less ns.

[0084] Next, the principle of operation is explained briefly, referring to drawing 6. + E is the direct-current-voltage feed zone of straight polarity, and -E is the direct-current-voltage feed zone of negative polarity. SW 1-4 is a switching element which consists of the above-mentioned high-speed semiconductor device. D 1-4 is diode and is I1 -I4. The migration direction of a charge is shown.

[0085] First, a charge is I1 when SW1 is turned ON. It moves in the shown direction and the one side (load of straight polarity) of the electrode of a pair put on the both ends of discharge space is charged.

[0086] Next, by turning ON SW2 in an instant, after turning OFF SW1, the charge charged by the load of straight polarity passes along SW2 and D4, and it is I3. It moves to a direction.

[0087] Subsequently, if SW3 is turned ON in an instant after turning OFF SW2, a charge will move in the direction of I2, and the electrode (load of negative polarity) of the other side will be charged.

[0088] Furthermore, by turning ON SW4 in an instant, after turning OFF SW3, the charge charged by the load of negative polarity passes along SW4 and D2, and it is I4. It moves to a direction.

[0089] By repeating the above actuation, the wave-like output pulse shown in drawing 7 can be obtained. This table of operation is shown in [Table 1]. The numeric value shown in this the

[table 1] is made to have corresponded with the numeric value given to the wave of drawing 7 R> 7.

[0090]

[Table 1]

	①	②	③	④	⑤
SW1	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
SW2	OFF	OFF	ON	OFF	OFF
SW3	OFF	OFF	OFF	ON	OFF
SW4	OFF	OFF	OFF	OFF	ON

[0091] Even if the advantage of the above circuit is the case that the impedance of a load is high, the charge charged SW2 and D4, It is in the point which can discharge certainly by actuation of SW4 and D2, and the point that it can charge at a high speed using SW1 and SW3 which are the switching element of a high-speed turn-on. Or by this It becomes possible to impress [as opposed to / that is, / a load] the pulse-ized very short electric field of build up time as shown in drawing 4 , and falling time amount to inter-electrode [of a pair].

[0092] In addition, the pulse electric field used in the thin film formation approach in this invention do not bar superimposing direct-current electric field.

[0093] The thin film formation approach in this invention arranges the base material which should be processed between the solid dielectric, when installing a solid dielectric in the opposed face of the electrode of between the solid dielectric and electrode of another side, or both sides, in using the plasma generated between counterelectrodes by the generating approach of the discharge plasma of a proper for this invention explained above and installing a solid dielectric between counterelectrodes or in the opposed face of one electrode.

[0094] In the approach of this invention, although the base material which should carry out thin film formation processing may be heated or you may cool, it can fully process also at a room temperature.

[0095] One side of a polarizer can be pasted at least and the polarizer protection film in this invention can manufacture the polarizing plate of this invention with a conventional method.

[0096] In this invention, a polarizer means the film made from PVA or sheet which has a polarization function. For example, PVA and the iodine system polarizer which carried out uniaxial stretching in the boric-acid bath after making iodine stick to a PVA film, After making a PVA film carry out diffusion adsorption of the high direct dye of dichroism, PVA and the color system polarization film which carried out uniaxial stretching, PVA, the poly vinylene system polarization film which iodine was made to stick to a PVA film, extended, and were made into the poly vinylene structure, etc. are mentioned.

[0097] It is better for the polarizer protection film of this invention to have the need of using at least for one side of the above-mentioned polarizer, and to use for both sides desirably.

[0098] Well-known techniques, such as a binder and adhesives, can be used for adhesion (lamination) with a polarizer. For example, a polyurethane system, a polyester system, the Pori acrylic, etc. are mentioned to adhesives. Instantiation of a binder mentions a polyester system, acrylic, a silicon system, and a rubber system.

[0099] Moreover, as pretreatment to stick, in order to secure an adhesive property with a glue line, it is good to perform surface treatment processing. The usual approach can be used as a means of surface treatment. As the chemical treatment approach The surface graft-ized technique which attaches to a front face a monomer or a polymer with an adhesives molecule and the functional group which can react, The approach, coupling agent processing which coat a front face with an another polymer or an another monomer, As processing by the strong chemical of oxidizing power, the chemical treatment which removes a surface layer, the CASING processing which strengthens a surface layer, the chemical treatment as the surface roughening technique, and a physical art UV irradiation processing, glow discharge processing, corona discharge treatment, plasma jet processing, the S PATTA processing as the surface roughening technique, etc. are mentioned.

[0100] A stain-proofing barrier can be further formed in the front face of an acid-resisting layer

at the reflective ***** film of this invention. As the above-mentioned stain-proofing barrier, a fluorine system silane coupling agent is formed coating and by drying on the above-mentioned acid-resisting layer with coating equipments, such as a spin coater, dipping equipment, and a micro gravure coating machine. In addition, with a spin coater and dipping equipment, consecutive processing cannot be performed but it becomes batch processing.

[0101] As a commercial item of the above-mentioned fluorine system silane coupling agent, coat agent by Shin-etsu chemistry company "KP-801M" $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NH}_2)_3]$ Toshiba silicon company make [100% solution of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] etc. is mentioned, for example. the above-mentioned coat agent "KP-801M" -- solvent TFB[component: -- it is used, diluting with] by 1, 3-screw (TORIFURORO methyl) benzene, and Central Glass Co., Ltd.

[0102] The above-mentioned stain-proofing barrier can form what diluted the stain proofing agent with the solvent in carrying out coating by the spin coater, dipping equipment, a micro gravure coating machine, etc. When using the above-mentioned spin coater and dipping equipment, consecutive processing is impossible and it becomes batch processing.

[0103] (Operation) A birefringence will change with the external force (the contraction stress of a polarizer, distortion at the time of lamination, distortion at the time of display inclusion, etc.) which a polarizer protection film joins seemingly. Moreover, the contraction stress of a polarizer will become larger under a high-humidity/temperature environment. And the physical properties which govern these are a photoelastic coefficient (birefringence $c: \Delta n = C \times \sigma$: stress), and since change of the birefringence to external force also becomes small when a photoelastic coefficient is small, the display engine performance improves. For this reason, since the acid-resisting layer is formed in this invention 1 on this film whose absolute values of a photoelastic coefficient are below $20 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{kgf}$, it is (1). When external force joins a polarizer protection film by the dimensional change of a polarizer etc., the rate of a birefringence is small, and the display quality which was excellent when it included in a liquid crystal display can be offered. (2) Compared with the conventional polarizer protection film, the polarizing plate excellent in moisture resistance and thermal resistance can be offered. (3) A polarizing plate with an acid-resisting function without a reflect lump and internal reflection of outdoor daylight can be offered. (4) Since the base material film of this invention fits manufacture by the extrusion casting method, its productivity improves and it can offer a cheap polarizing plate. Since the discharge plasma was generated and the acid-resisting layer was formed in the gas ambient atmosphere containing metallic compounds by carrying out the seal of approval of the electric field pulse-ized between counterelectrodes, it came to be able to perform conventionally formation of an acid-resisting layer currently performed under the low voltage force near the atmospheric pressure under the pressure near the atmospheric pressure in this invention 2 for a short time. In this invention 3, birefringence change of a polarizer protection film since the polarizer protection film according to claim 1 has pasted at least one side of a polarizer, in case it is used between the polarizers and liquid crystal panels which pose a problem is canceled, and the good liquid crystal display engine performance can be obtained.

[0104]

[Example] Although an example is hung up and that of this invention is explained in more detail hereafter, this invention is not limited only to these examples.

[0105] (Example 1)

The polarizer protection film was created with the <creation of polarizer protection film> following procedure.

1) Melting kneading of the production polycarbonate resin (Teijin Formation panlight AD5503 specific gravity 1.2) of a base material film and the styrene maleic-anhydride copolymer (Sekisui Plastics Co., Ltd. die Larc D232 specific gravity 1.08) was carried out under the following conditions by the combination presentation of the weight ratio 2:8, and the base material film was created.

Extruder: It fabricated with this direction biaxial (KEGAI machine ** PCM30) and a width-of-face [of 500mm], and three extrusion temperature T-die [of 210-240 degrees C] : kg/hr [coat hanger type discharge quantity: 12] roll taking over machine with rate 6 m/min and the roll temperature of 120 degrees C, and the film with a width of face [430mm] of with an average

thickness of 60 micrometers was obtained. Then, corona treatment of 50 W/m² and min was performed to one side as surface treatment.

2) As a coating rebound ace court agent of a rebound ace court layer, it diluted and the mixed solution of the polyfunctional acrylate (great Nissei-ized company make, EXF37) 100 weight section and the colloidal silica (Toshiba Silicone make, UVHC-1105) 10 weight section was adjusted so that the amount of above-mentioned mixed solution might become 40% with toluene. Next, 300 mmJ/cm² after it carries out coating of the above-mentioned rebound ace court agent to one side of the above-mentioned base material film and it carries out stoving to it by the micro gravure coating machine The ultraviolet ray lamp was irradiated and the rebound ace court layer with a thickness of 5 micrometers was created. Then, 4 times corona discharge treatment was performed for the front face of the above-mentioned rebound ace court film by part for 0.6kW and 3m/.

[0106] 3) The discharge plasma treatment equipment in which the acid-resisting layer carried out formation (3-1) processor use As shown in drawing 8, it consists of a container 82 with a capacity of 10l. made from stainless steel, and they are DC power supply 81-1, AC power supply 81-2, the up power source 84, the lower power source 85, and a solid dielectric 86 (although the up electrode is also equipped). It is indicated by drawing 10, and twists to it and a base material 87, the gas installation tubing 88, dilution gas installation tubing, flueing opening 810, and an exhaust port 811 are consisted of.

(3-2) TiO₂ A layer top and SiO₂ In the formation above-mentioned processor of a layer, the lower electrode 85 was 140mm in diameter, covered the front face with the zirconium dioxide (it is hereafter described as ZrO₂) dielectric 86 of specific inductive capacity 16, and has arranged the above-mentioned film as a base material 87 processed on it.

[0107] For the up electrode 84, it is 80mm in diameter, the hole with a diameter of 1mm is arranged at intervals of 5mm, and a front face is ZrO₂ of specific inductive capacity 16. The dielectric 86 is covered and 2mm ***** has been arranged from the film front face.

[0108] With the oil sealed rotary pump (not indicated by drawing 8), after exhausting from gas exhaust 811, argon (Ar) gas was introduced through the dilution gas installation tubing 89, and the pressure of a container was set to 760Torr(s), until the inside of a container was set to 0.1Torr(s).

[0109] The mixture of gas of the tetraisopropoxy titanium evaporated from the gas (reaction) installation tubing 88 linked to the up electrode 84 and an argon was introduced into after an appropriate time, and the gas pressure ratio in the container after this mixture-of-gas installation (volume ratio) adjusted so that it might be set to tetraisopropoxy titanium:argon =0.5:99.5.

[0110] After introducing the above-mentioned mixture of gas for 1 minute, between the up electrode 84 and the lower electrode 85, 5 microseconds of electrical-potential-difference build up time, 20 microseconds of pulse length, the peak value of 4kV, discharge current consistency 41 mA/cm², and pulse electric field with a frequency of 6kHz were impressed, it discharged for 3 seconds to the discharge plasma generating space 83, and 180A of titanium-dioxide (TiO₂) thin films was formed on the rebound ace court front face.

[0111] Then, the mixture of gas of the tetra-ethoxy silane evaporated from the gas (reaction) installation tubing 88 linked to the above-mentioned up electrode 84, an argon, and oxygen was introduced, and the gas pressure ratio in the container after this mixture-of-gas installation (volume ratio) adjusted so that it might be set to tetramethoxy silane:argon:oxygen =1:7:92.

[0112] After introducing the above-mentioned mixture of gas for 1 minute, 5 microseconds of electrical-potential-difference build up time, 20 microseconds of pulse length, the peak value of 16kV, discharge current consistency 150 mA/cm², and pulse electric field with a frequency of 8kHz are impressed between the up electrode 84 and the lower electrode 85, and it discharges for 3 seconds to the discharge plasma generating space 83, and it is the above TiO₂ in 260A of silicon dioxide (SiO₂) thin films. The laminating was carried out to the thin film front face.

[0113] Furthermore, it is TiO₂ with the same approach as the above. The laminating of the 1410A (charging-time-value 20 seconds) of the thin films is carried out, and it is SiO₂ further. The laminating of the 880A (charging-time-value 10 seconds) of the thin films was carried out,

and the average reflectance in 400-700nm obtained 0.5% of acid-resisting layer.

[0114] After the water of a room temperature washed the PVA unstretched film with a thickness [of 99% of <production of polarizer> saponification degrees] of 75micro, extension was carried out to vertical 1 shaft 5 times. It was immersed in the water solution which consists of potassium iodide 5wt%, and dichroism coloring matter was made to adsorb iodine 0.5wt%, with the turgescence of this film held. Furthermore, boric-acid 10wt%, the 50-degree C water solution which consists of potassium iodide 10wt% performed bridge formation processing for 5 minutes, and the polarizer was obtained.

[0115] After blending 18 weight sections, the <production of polarizing plate> polyester system resin solution (product name: TM-593, made in Oriental Morton) 100 weight section and an isocyanate system curing agent solution (product name: CAT-56, made in Oriental Morton) were diluted so that solid content concentration (henceforth, TNV) might become 30% with ethyl acetate, and it applied to the polarizer by the bar coating machine. Drying for 1 minute at 80 degrees C, the thickness after desiccation was 3micro. Heat lamination of this was carried out to the corona treatment side of the polarizing plate protection film obtained above using the roll heated at 80 degrees C. One side carried out spreading desiccation of the above-mentioned adhesives solution on these conditions in the corona treatment side of the polarizing plate protection film obtained above, carried out heat lamination of the polarizer / the polarizing plate protection film layered product already obtained by the glue line set to 3micro on these above-mentioned conditions, and has already been taken as the polarizing plate. After performing 40 more degree-C hardening for two days for this, the photoelastic coefficient was computed and the following approach estimated the quality of the display condition of the liquid crystal display before and behind durability test.

[0116] (Example 2)

As a <creation of polarizer protection film> base material film, thermoplastic saturation norbornene resin (the Nippon Zeon Co., Ltd. make, ZEONOR1600R) was supplied to the 1 shaft extruder, it extruded at 275-290 degrees C, and the thermoplastic saturation norbornene resin film with a thickness of 60 micrometers was obtained. Subsequently, corona discharge treatment was performed on condition that 40 W/m² / min. Furthermore, like [the above-mentioned film] the example 1, the rebound ace court layer and the acid-resisting layer were formed, and the polarizer protection film was obtained.

[0117] As a <creation of polarizing plate> adhesives layer, the polyester polyol solution (made in [Oriental Morton], TM-593) 100 weight section and the isocyanate system curing agent solution (made in [Oriental Morton], CAT-56) 18 weight section were mixed, it applied and dried on the above-mentioned polarizing plate protection film, and the polarizing plate protection film with which the laminating of the adhesives layer with a thickness of 3 micrometers was carried out was obtained. Furthermore, the polarizer and the polarizing plate were created like the example 1.

[0118] (Example 3)

As a <production of polarizer protection film> 1 base-material film base material film, it is poly methyl pentene resin (melting kneading of Mitsui Chemicals, Inc. make, trade name "TPXRT18", and consistency 0.833 g/cm³, melting point [of 240 degrees C], and melt flow rate 26g / the 10 minutes (260 degree-C5kg ASTM D 1238) was carried out on the following conditions, and the base material film was created.).

Extruder: It considered as the roll temperature of 60 degrees C with 12kg/three hr(s) [single screw extruder 50phi and ratio-of-length-to-diameter= 28 and extrusion temperature / of 270-300 degrees C / T-die:coat hanger type and width-of-face / of 500mm / discharge quantity:] roll taking over machine, it fabricated at the rate of 6 m/min, and the poly methyl pentene film with an average thickness [of 60 micrometers] and a width of face of 430mm was obtained. Then, corona discharge treatment was performed to one side by 50 W/m² / min as surface treatment.

2) As a coating rebound ace court agent of a rebound ace court layer, it diluted and the mixed solution with the polyfunctional acrylate (great Nissei-ized company make, EXF37) 100 weight section, the colloidal silica (Toshiba Silicone make, UVHC-1105) 35 weight section, and urethane

acrylate (great Nissei-ized company make, U02) was adjusted so that the amount of above-mentioned mixed solution might become 40% with toluene. Next, 300 mmJ/cm² after it carries out coating of the above-mentioned rebound ace court agent to one side of the above-mentioned base material film and it carries out stoving to it by the micro gravure coating machine. The ultraviolet ray lamp was irradiated and the rebound ace court layer with a thickness of 5 micrometers was created.

3) Like [the acid-resisting layer above-mentioned film] the example 1, the acid-resisting layer was formed and the polarizer protection film was obtained.

[0119] To the <creation of polarizing plate> pan, the adhesives layer, the polarizer, and the polarizing plate were created like the example 1.

[0120] (Example 4)

As a <production of polarizer protection film> base material film, the 30-% of the weight anisole solution of poly ape phone (PSu) resin (the Teijin Amoco engineer plastics company make, trade name "UDEL, P-3500") was prepared, and it cast on the PET base material, and it dried in 5 minutes at 60 degrees C, and dried for 5 minutes at 170 more degrees C for 5 minutes by 120 degrees C, and the PSu film with a thickness of 10 micrometers was produced. As a base material film, the 30-% of the weight cyclohexane solution of an ethylene-tetracyclo dodecen copolymer (it is described as "APEL" Mitsui petrochemical company make, a trade name "APEL6015", and the following) was prepared, and it cast into the PET base material, after drying for 5 minutes at 120 degrees C for 5 minutes by 60 degrees C, it exfoliated from the base material, and the APEL film with a thickness of 70 micrometers was produced. Furthermore, like [the above-mentioned film] the example 1, the rebound ace court layer and the acid-resisting layer were formed, and the polarizer protection film was obtained.

Ethyl acetate was copolymerized for the <production of polarizing plate> butyl acrylate 94.8 weight section, the acrylic-acid 5 weight section, and the 2-hydroxyethyl methacrylate 0.2 weight section as a solvent under existence of the benzoyl-peroxide 0.3 weight section, and the ethyl-acetate solution of the acrylic polymer whose ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) 1,200,000, Mw, and number average molecular weight (Mn) is 3.9 was obtained. Toluene was added and diluted in the ethyl-acetate solution of the obtained acrylic polymer, and it considered as the toluene solution of 13 % of the weight of acrylic polymers. Dried in 5 minutes at 60 degrees C, it was made to dry at 100 more degrees C in two steps for 5 minutes, and the binder layer was formed so that the solution which added and stirred the isocyanate cross linking agent (Japanese polyurethane company make, trade name "Coronate L") 2.0 weight section in this solution might be applied to a mold releasing film and it might not foam in it. The mold releasing film of ***** was stuck on the above-mentioned binder stratification plane. Average thickness produced the binder layer which is 10 micrometers by this approach.

[0121] Corona discharge treatment was performed on each one side of each polarizer protection film which consists of the above-mentioned PSu film (thickness of 10 micrometers), and an APEL film by 40W[/m] 2 / min, the corona-discharge-treatment side was opposed, it considered as the laminated film of lamination, and a PSu film / APEL film through said binder layer (thickness of 10 micrometers), corona discharge treatment was carried out to both sides of this laminated film by 40 W/m² / min, respectively, and this was made into the protection film by the side of a liquid crystal cell.

[0122] On the other hand, corona discharge treatment was performed on one side of PC resin film (thickness of 50 micrometers) by 40 W/m² / min, and this was made into the protection film for tooth backs. It applied to the APEL resin stratification plane of the above-mentioned liquid crystal cell side side protection film, and the corona-discharge-treatment processing side of the protection film for tooth backs so that the thickness after drying the 30-% of the weight ethyl-acetate solution of polyester system adhesives (made in Oriental Morton, trade name "TM-593") might be set to 2 micrometers, and it dried at 90 degrees C. The above-mentioned adhesive coated surface was stuck on both sides of said polarizer, and it considered as the polarizing plate.

[0123] (Example 1 of a comparison) The polarizing plate was created like the example 1 except having made it the combination presentation of the weight ratio 7:3 of the polycarbonate resin

used in the example 1, and a styrene maleic-anhydride copolymer as a base material film.

[0124] (Example 2 of a comparison) The alkali saponification film of 75micro triacetyl cellulose was used as a base material film, the 3wt% water solution of polyvinyl alcohol system adhesives (trade name Gosenol NH17, Japanese Synthetic chemistry company make) was applied so that it might become 1micro of coating thickness, and it dried at 90 degrees C, and the polarizing plate was created like the example 1 except having not prepared an acid-resisting layer.

[0125] The location difference was measured having cut down the polarizer protection film produced in the calculation above-mentioned example and the example of a comparison of the <evaluation approach (1)> photoelastic coefficient in width-of-face [of 10mm] x die length of 100mm, and applying a load in the direction of a long side, and it asked for the photoelastic coefficient from the approximation slope of a line.

Measurement of a load: Force gauge DPS-5 (product made from IMADA)

level: -- about 0, 0.5, and 1.0 or 1.5kg -- measurement: SENARUMON of phase reference -- it was left for 700 hours with law (Aska electronic company make) and a measurement wavelength 63nm(2) durability-test elevated-temperature trial: 80 degree C elevated-temperature dryer.

High-humidity/temperature trial: It was left with the high-humidity/temperature testing machine of 60-degree-C 90%RH for 700 hours.

(3) The polarizing plate produced above instead of the front-face side polarizing plate of 15inch TFT monitor of quality evaluation marketing was stuck, and visual observation of the image was carried out.

[0126] The result of evaluation was shown in Table 2. The fall of color nonuniformity and contrast was not discovered and the polarizing plate using the polarizer protection film of this invention was extremely excellent in the display condition of a liquid crystal display.

[0127]

[Table 2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
基材フィルム組成 重量比	PC/S-MAN 2/8	ホルネン —	ホルネン —	PSu/APEL 1/7	PC/S-MAN 7/3	TAC —
反射防止層の有無	有	有	有	有	有	無
光弾性係数 ($\times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{kgf}$)	3.6	0.4	6.1	4.0	62	12.7
LCDの表示状態						
製造直後	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	全面でコントラスト低下	問題なし
耐久性試験後	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	全面でコントラスト低下	端部でコントラスト低下

PC: Polycarbonate resin, a S-MAN: styrene maleic-anhydride copolymer, PSt: polystyrene resin, PSu: Pori Sall John resin, APEL: ethylene-tetracyclo dodecen resin, TAC: triacetyl cellulose resin

[0128] [Effect of the Invention] Since the acid-resisting layer is formed in this invention 1 on the base material film whose absolute values of a photoelastic coefficient are below $20 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{kgf}$, it is (1). When external force joins a polarizer protection film by the dimensional change of a polarizer etc., the rate of a birefringence is small, and the display quality which was excellent when it included in a liquid crystal display can be offered. (2) Compared with the conventional polarizer protection film, the polarizing plate excellent in moisture resistance and thermal resistance can be offered. (3) A polarizing plate with an acid-resisting function without a reflect lump and internal reflection of outdoor daylight can be offered. (4) Since the base material film for polarizer protection films of this invention fits manufacture by the extrusion casting method, its productivity improves and it can offer a cheap polarizing plate. Since the discharge plasma was generated and the acid-resisting layer was formed in the gas ambient atmosphere containing metallic compounds by carrying out the seal of approval of the electric field pulse-ized between counterelectrodes, it came to be able to perform conventionally formation of an acid-resisting layer currently performed under the low voltage force near the atmospheric pressure under the pressure near the atmospheric pressure in this invention 2 for a short time. In this invention 3, since the polarizer protection film according to claim 1 has pasted at least one side of a

polarizer, it can obtain the good liquid crystal display engine performance.
[0129]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing an example of a measuring circuit Fig. used for measurement of the discharge plasma generator used for this invention, its discharge voltage, and the discharge current.

[Drawing 2] It is the graph which shows the measurement result of discharge voltage (wave 1) and the discharge current (wave 2) obtained by the equipment of drawing 3 .

[Drawing 3] It is the explanatory view showing the wave-like example of the pulse voltage impressed to inter-electrode [of a pair] in this invention.

[Drawing 4] It is the explanatory view of the pulse electric-field duration as used in the field of this invention.

[Drawing 5] It is the block diagram showing the example of a configuration of the power circuit suitable for using in the equipment which applied this invention.

[Drawing 6] It is the explanatory view of the principle of operation of the circuit of drawing 7 shown with an equivalent circuit diagram.

[Drawing 7] It is the explanatory view of the pulse voltage waveform which can be obtained by the principle of operation shown in drawing 6 .

[Drawing 8] It is the mimetic diagram showing the configuration of the discharge plasma generator used in each example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Two Electrode
 - 3 Pulse Power Source
 - 4 Solid Dielectric
 - 5 Resistance
 - 6 Nine BNC terminal
 - 7 Oscilloscope
 - 8 High-Pressure Probe
 - 81-1 DC Power Supply
 - 81-2 AC Power Supply (High-Voltage Pulse Power Source)
 - 82 Container made from Stainless Steel
 - 83 Discharge Plasma Generating Space
 - 84 Up Electrode
 - 85 Lower Electrode
 - 86 Solid Dielectric
 - 87 Base Material
 - 88 Gas Installation Tubing
 - 89 Dilution Gas Installation Tubing
 - 810 Gas Exhaust
 - 811 Exhaust Port
-

[Translation done.]

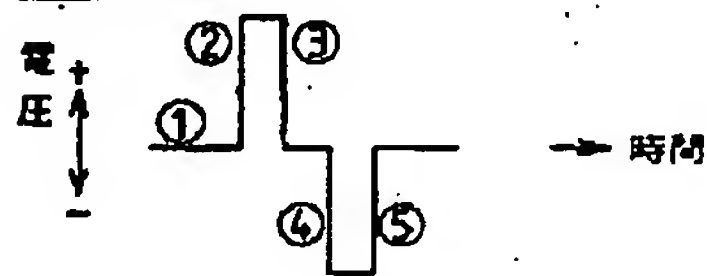
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

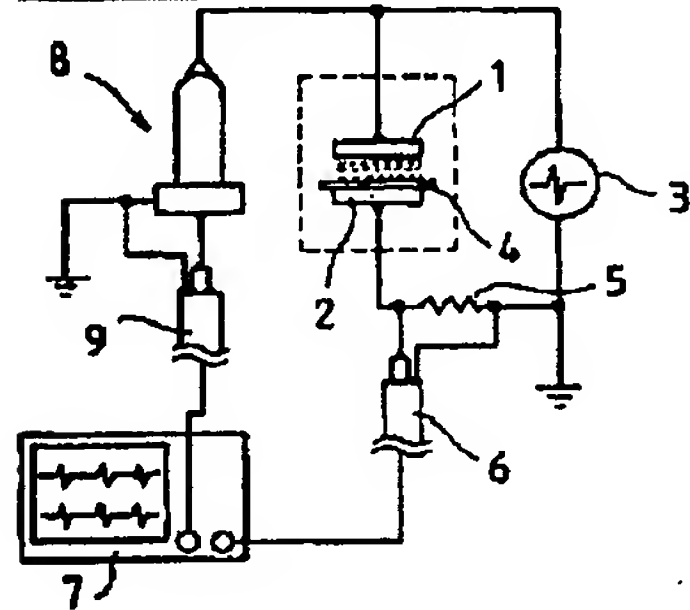
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

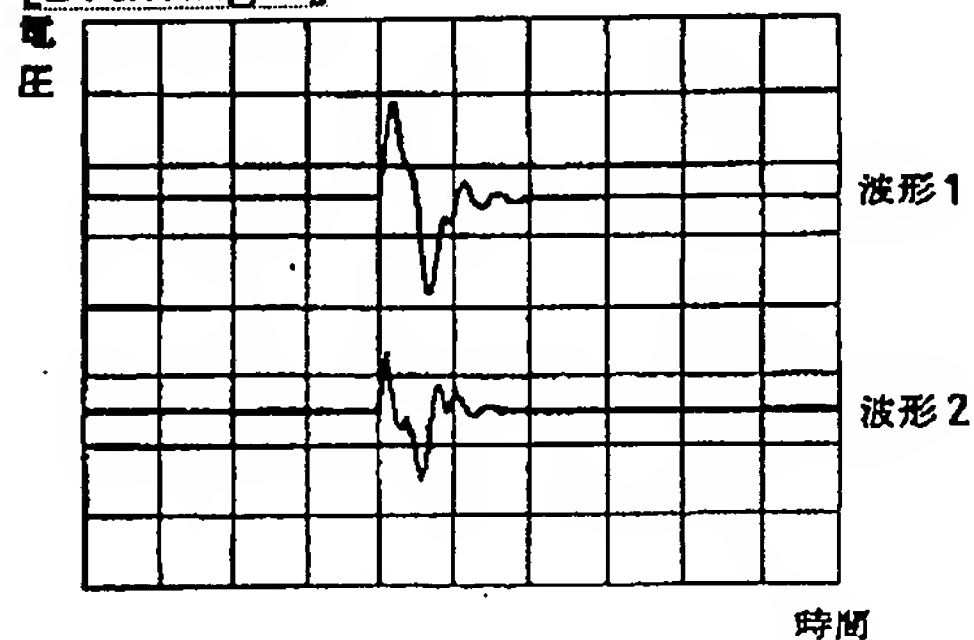
[Drawing 7]



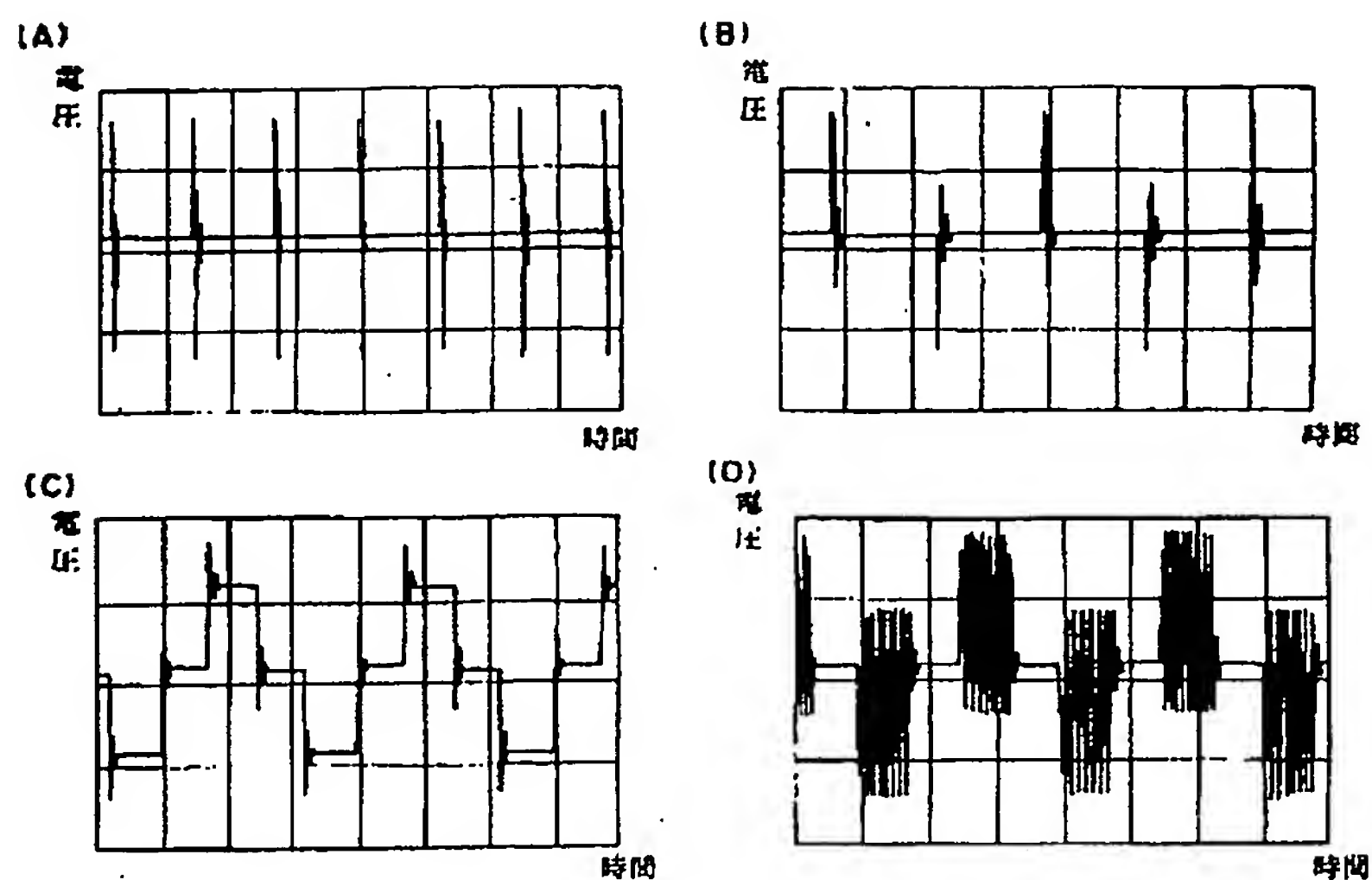
[Drawing 1]



[Drawing 2]

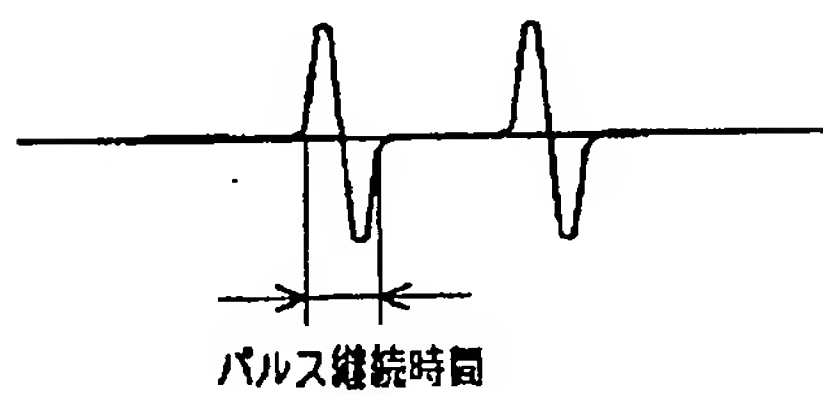


[Drawing 3]

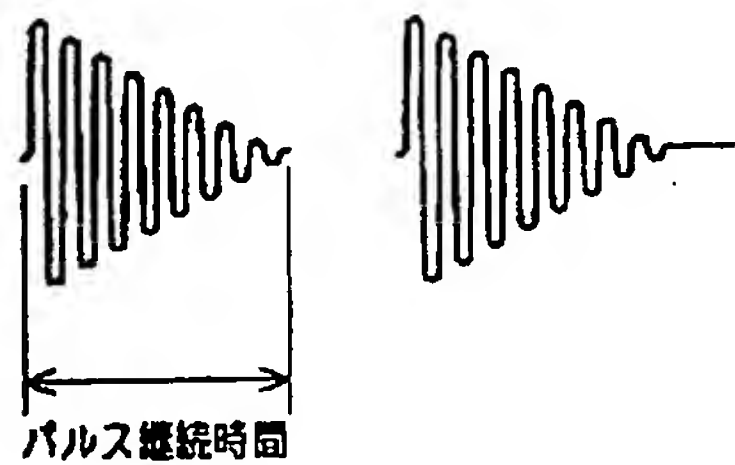


[Drawing 4]

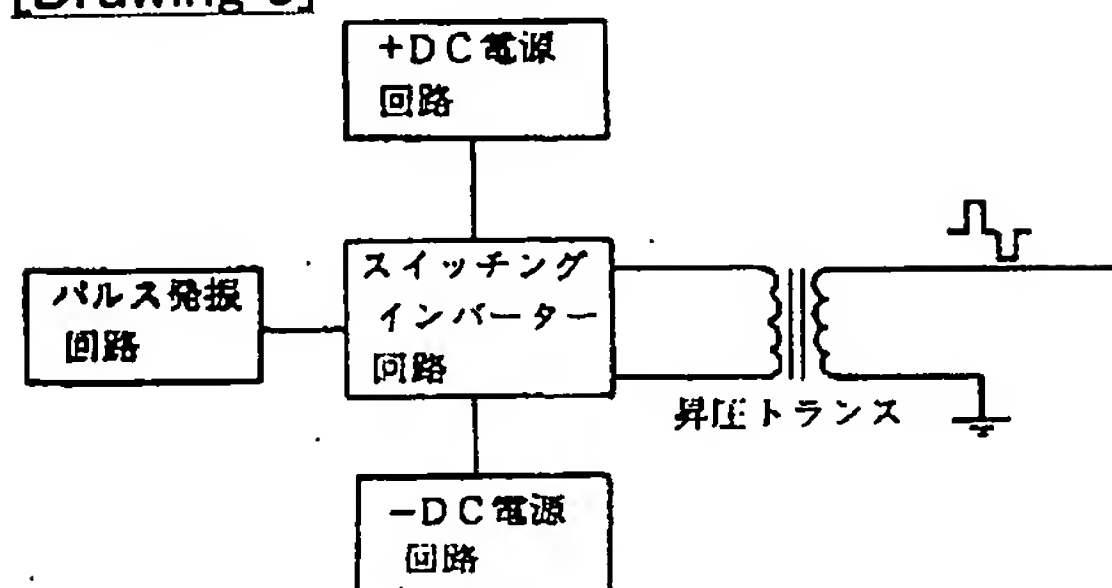
(a)



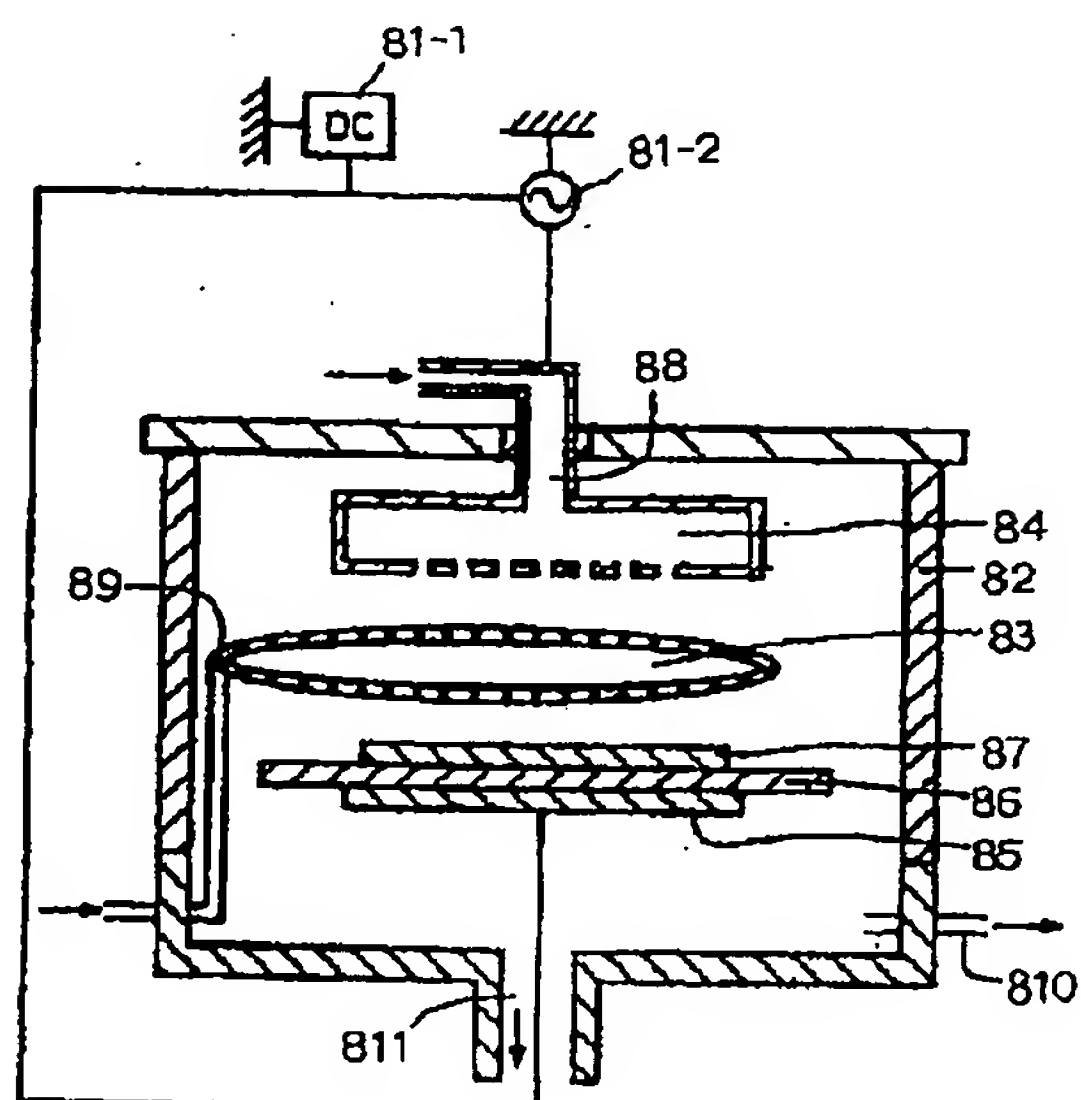
(b)



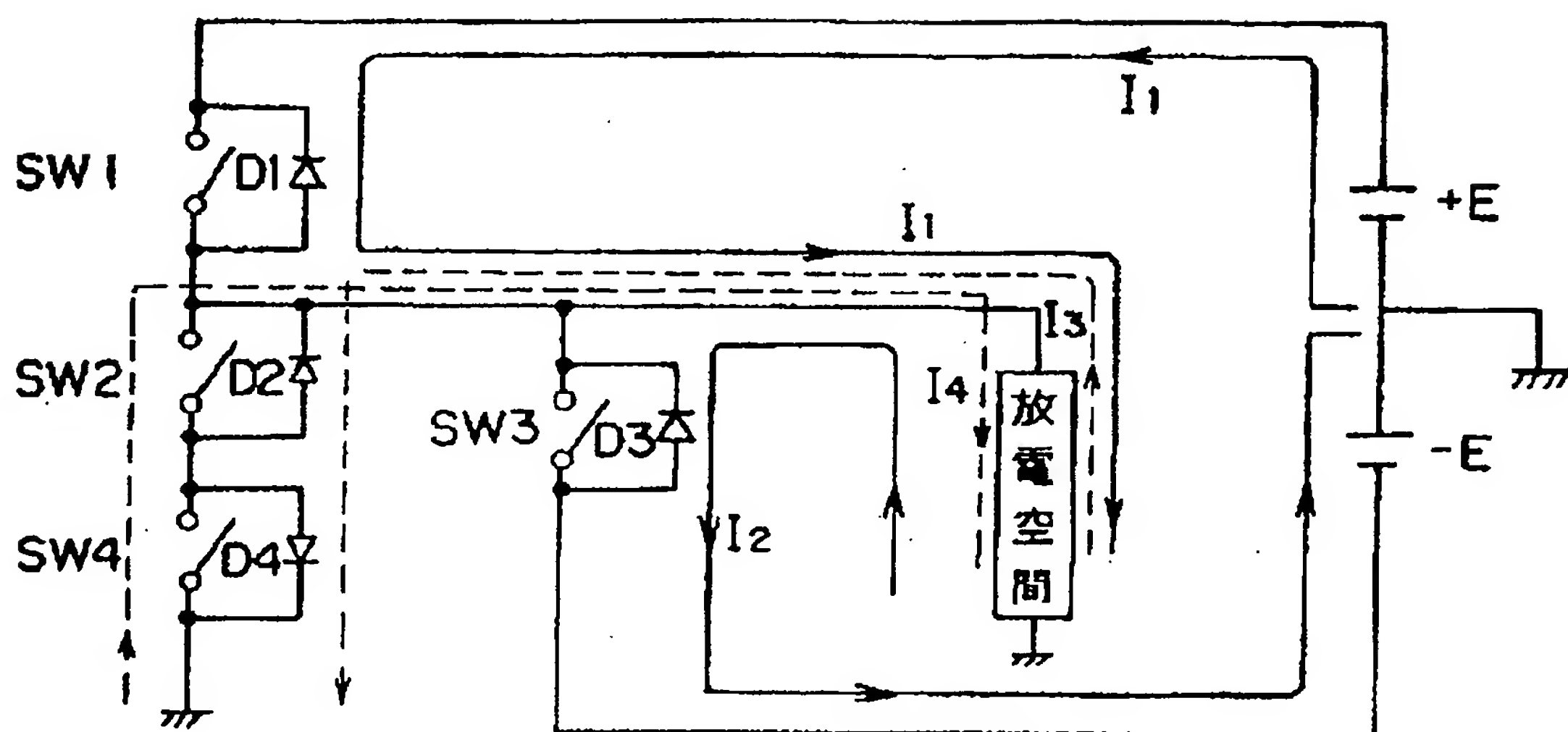
[Drawing 5]



[Drawing 8]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-108826

(P2001-108826A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

2 H 0 4 9

1/11

1/10

A 2 K 0 0 9

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-283054

(22)出願日 平成11年10月4日(1999.10.4)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72)発明者 澤田 貴彦

京都市南区上鳥羽上臈子町2-2 積水化
学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA27 BB16 BB22 BB27 BB39

BB43 BB51 BB65 BC22

2K009 AA07 BB11 BB24 CC03 DD04

DD09

(54)【発明の名称】 偏光子保護フィルム及びその製造方法と偏光板

(57)【要約】

【課題】 耐久性に優れ、偏光子の寸法変化等によって偏光子保護フィルムに外力が加わった場合においても、複屈折の変化が小さく、液晶ディスプレイに組み込んだ場合、色ムラ、コントラスト低下が発現することがない偏光子保護フィルム及びこれを用いた偏光板を提供する。

【解決手段】 光弾性係数の絶対値が $2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{kgf}$ 以下である基材フィルム上に、例えば、大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印可することにより、放電プラズマを発生させる方法で得られた反射防止層が形成されていることを特徴とする偏光子保護フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{kgf}$ 以下である基材フィルム上に、反射防止層が形成されていることを特徴とする偏光子保護フィルム。

【請求項2】 大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印可することにより、放電プラズマを発生させ、反射防止層を形成することを特徴とする請求項1記載の偏光子保護フィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の偏光子保護フィルムが、偏光子の少なくとも片面に接着されていることを特徴とする偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は偏光子保護フィルム、その製造方法、及び前記保護フィルムを用いた偏光板に関する。さらに詳しくは、耐久性に優れかつ複屈折の変化が小さい偏光子保護フィルム、及びその製造方法、並びに前記保護フィルムを液晶ディスプレイに組み込んだ場合に、色ムラ、コントラスト低下等が発現することがない偏光板に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイ等に用いられる偏光板は、偏光子の両面に保護フィルムが積層されて形成されている。従来、偏光子としては、沃素又は二色性染料が吸着された延伸ポリビニルアルコールフィルムが使用され、保護フィルムとしては、トリアセチルセルロースフィルムが使用されている。

【0003】しかしながら、トリアセチルセルロースフィルムは耐熱性及び耐湿性が充分でなく、高温下若しくは高湿下で使用すると、偏光子とトリアセチルセルロースフィルムが剥離したり、トリアセチルセルロースが加水分解して透明性が低下し偏光板性能が低下したり、偏光子の偏光度が低下するという欠点があった。

【0004】これに対して、例えば、特開平8-62419号公報には、分子量及びT_gを調整し耐久性に優れたポリカーボネート（以下、PCという）フィルムを偏光子保護フィルムとして使用した偏光板が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の偏光子保護フィルムは、トリアセチルセルロースフィルムに比べて耐湿性及び耐熱性が高いため得られる。偏光板は耐久性に優れるものの、実際の使用時に偏光子の寸法変化等によって偏光子保護フィルムには外力が加わった場合、偏光子保護フィルムの複屈折が変化してしまい、このため、偏光板を特に液晶ディスプレイに組み込んだ場合、色ムラ、コントラスト低下が発現するという問題点があった。

【0006】本発明者等は上述の観点に鑑み、偏光子保

護フィルムの複屈折の変化を低減させ、液晶ディスプレイに用いた場合であっても、色ムラが無く、コントラストに優れた偏光板を提供すべく鋭意研究した結果、光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{kgf}$ 以下に調整した基材フィルムの表面に反射防止層が形成されたフィルムを偏光子保護フィルムとして使用すると、上記課題が解決出来ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】本発明は、耐久性に優れ、偏光子の寸法変化等によって偏光子保護フィルムに外力が加わった場合においても、複屈折の変化が小さい、及び、液晶ディスプレイに組み込んだ場合、色ムラ、コントラスト低下が発現することがない前記偏光子保護フィルムを用いた偏光板を提供することを目的とする。更に本発明は、上記偏光子保護フィルムを大気圧近傍で短時間に製造し得る方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために請求項1記載の本発明（以下、「本発明1」という）では、光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{kgf}$ 以下である基材フィルム上に、反射防止層が形成されていることを特徴とする偏光子保護フィルムを提供する。また、請求項2記載の本発明（以下、「本発明2」という）では、大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印可することにより、放電プラズマを発生させ、反射防止層を形成することを特徴とする請求項1記載の偏光子保護フィルムの製造方法を提供する。

【0009】また、請求項3記載の本発明（以下、「本発明3」という）では、請求項1記載の偏光子保護フィルムが、偏光子の少なくとも片面に接着されていることを特徴とする偏光板を提供する。

【0010】以下、本発明の構成について詳述する。

【0011】＜基材フィルム＞本発明における基材フィルム用樹脂は、トリアセチルセルロース以外で、偏光子保護フィルムとしての透明性があれば特に限定されず、透明な市販樹脂が使用される。このような樹脂としては、例えば、ポリカーボネイト、ポリサルフォン、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、ノルボルネン系樹脂、スチレン（以下、Stと略記する）系樹脂、スチレン無水マレイン酸共重合体、スチレンマレイミド共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート（以下、MMAと略記する）、MMA-St系樹脂、アクリロニトリルスチレン系樹脂、ポリメチルペンテン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフェニレンエーテル、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。

【0012】上記基材フィルムは、2種以上の樹脂によって構成されても良い。その場合は、互いに相溶性が良い樹脂が選択されることが好ましい、例えば、ポリメチルメタクリレートとポリエチレンオキサイド、ポリメチ

ルメタクリレートとポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレートとポリ塩化ビニル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン、ポリフェニレンエーテルとスチレンマレイド重合体、ポリカーボネイトとスチレン無水マレイン酸共重合体、ポリカーボネイトとポリスチレンの組合せが、好ましい組み合わせとして挙げられる。特に、耐熱性、粘着性、透明性、強度の点から、ポリカーボネイトとスチレン無水マレイン酸共重合体、ポリカーボネイトとポリスチレンの組み合わせが最も好ましい。

【0013】また、上記2種以上の樹脂の相溶性を確保するために、相溶化剤と呼ばれる第3成分を添加しても良い。このような相溶化剤としては、例えば、(1) ブレンド系を構成するポリマーAとポリマーBと同じ成分を有するブロックポリマー若しくはグラフトポリマー、(2) ポリマーAまたはポリマーBの1方に分子状に混合するポリマーC成分を有するブロックポリマー若しくはグラフトポリマー、(3) ポリマーAとポリマーBのそれぞれに相溶性の高いポリマーCを用いる方法が挙げられる。

【0014】上記2種以上の樹脂から、基材フィルムを成形する手段としては、溶液キャスト法、溶融成形法等の通常の方法が用いられるが、生産性の点から溶融成形法が好ましい。溶融成形法としては、Tダイを用いた方法や、インフレーション法などの溶融押出し法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法が用いられる。中でも、生産性や厚み精度が良いことからTダイ成形法が好ましい。

【0015】2種以上の原料の樹脂の供給方法は、ホッパーから樹脂ペレットを同時に所定配合量供給しても良いし、サードフィード、タンデム等で別に供給してもよい。また、溶融混練でブレンドする場合は、混練性の面から2軸押出機を用いるのが好ましい。

【0016】複屈折の変化が小さく、ディスプレイに組み込んだ場合の色ムラ、コントラストの低下を防ぐためには、成形した基材フィルムの光弾性係数を $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{kgf}$ 以下、好ましくは $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{kgf}$ 以下にする必要がある。これは、光弾性係数の小さい、若しくは、正負の符号の異なる樹脂をブレンドもしくは積層することで達成される。

【0017】上記正の光弾性定数を有する樹脂の例としては、ポリカーボネート(PC)、ポリサルホン(PSu)、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン、ノルボルネン開環重合水素添加物及びこれらのモノマーユニットが含まれた共重合体等が挙げられる。

【0018】上記負の光弾性定数を有する樹脂の例としては、メチルメタクリレート(MMA)、 α -メチルスチレン等の単独重合体及びこれらのモノマーユニットを含む共重合体、エチレン-テトラシクロドデセン共重合体等が挙げられる。

【0019】本発明において、光弾性係数とは、下記で定義される樹脂物性である。応力のかかる方向の屈折率が、応力のかかる方向に垂直な方向の屈折率より大きくなる場合を正、小さくなる場合を負とし、実際には、加えた外力とその位相差変化量から、下記式により、[位相差(Re)×フィルム幅(W)]と[引っ張り荷重(P)]との傾きとして求められる値である。

$$\Delta n = C \sigma$$

[Δn : 複屈折 C: 光弾性係数 cm^2 / kgf σ : 応力 kgf / cm^2]

$$\text{位相差 (Re)} = \text{フィルム厚み (d)} \times \Delta n$$

$$\text{よって、Re} = C \times \sigma \times d$$

両辺にフィルム幅(W)を掛けて以下の関係式が得られる。

$$\text{Re} \times W = C \times \sigma \times d \times W = C \times P \text{ (荷重)}$$

【0020】上記基材フィルムの厚さは、薄くなると強度が低下し、厚くなると透明性が低下したり、複屈折が高くなっていくので $5 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $15 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0021】上記基材フィルムのぬれ指数は、小さくなると接着剤により偏光子と接着しにくくなるため、40ダイン/cm以上必要であり、好ましくは50ダイン/cm以上である。ここで言うぬれ指数とは、Zismanによる臨界表面張力を意味し、JIS-K6768に基づき標準ぬれ試薬で測定した値である。

【0022】上記基材フィルムのぬれ指数を40ダイン/cm以上にする方法としては、従来公知の任意の方法が使用される。例えば、(1) 接着剤と反応しうる官能基を有するモノマー、もしくは、ポリマーを偏光子保護フィルム表面にコーティングする方法、(2) カップリング剤処理法、酸化力の強い薬品処理法、表面層を除去する薬品処理法、表面粗化手段としての薬品処理法、表面層を強化するCASING処理法等の各種化学的処理方法、(3) グロー放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等の各種物理的処理方法等が挙げられる。

【0023】本発明の基材フィルムに、ハードコート性能を要求される場合は、上記フィルム上にハードコート層を設けることができる。上記ハードコート層に使用されるハードコート剤としては、特に限定されず、一般に使用されている紫外線硬化(UV硬化)、電子線硬化(EB硬化)、熱硬化型のものが用いられる。

【0024】＜反射防止層＞本発明における反射防止層は、反射防止機能を付与できるものであれば、特に限定されず、例えば、低屈折率材料薄膜単層、あるいは低屈折率材料薄膜と高屈折率薄膜を組み合わせることにより得られる。

【0025】上記低屈折率材料としては、例えば、フッ素系の重合膜、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgF 等が挙げられ、上記高屈折率材料としては、例えば、 TiO_2 、

ZnO、ZrO₂等の金属酸化物、Au、Ag、Al、Cu、Ni等の金属、TiN、AlN等の金属窒化物、TiC等の金属炭化物等が挙げられる。上記材料は、反射防止性能、透明性、帯電防性、電磁波遮断等の要求性能によって適宜選択される。

【0026】反射防止効果を期待する可視光線の波長領域は、380～780nmであり、特に視感度の高い450～650nmの範囲にあるので、反射防止層の膜厚が波長550nmに対応できる膜厚を中心に±30%の範囲に設定されれば、可視光線に対する反射防止効果が十分に期待される。

【0027】上記基材フィルムへの反射防止層の積層方法は特に限定されず、スパッタリング、蒸着、プラズマ化学蒸着（以下、CVD）、塗工等が挙げられる。

【0028】＜反射防止層の形成方法＞本発明2においては、上記基材フィルム上に反射防止層を形成する方法として、大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより発生する、放電プラズマを利用することを特徴とする。

【0029】以下に、常圧プラズマCVD法による上記反射防止層の形成方法について詳述する。下記条件で成膜した時、スパッタリング同等の膜質が得られるのに加え、塗工法同等の連続成膜が可能になるため、生産性も非常に高い。

【0030】上記反射防止層の形成方法において、大気圧近傍の圧力とは、100～800Torrの圧力をいい、中でも、圧力調整が容易で装置構成が容易となる700～780Torrの圧力範囲とすることが好ましい。

【0031】又、電極間にパルス電界を形成する場合には、パルス化された電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピーク－ピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0032】本発明における上記反射防止層の形成方法（以下、適宜薄膜形成方法という場合がある）においては、上記対向電極の少なくともいずれか一方の対向面に固体誘電体を設置し、一方の電極の対向面に設置された固体誘電体と他方の電極との間、又は、対向電極の双方の対向面に設置された固体誘電体の間に、基材を配置して処理を行うようにすることが好ましい。

【0033】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記の理由により、放電電流密度がプラズマ密度を反映する。金属化合物を含むガス雰囲気の大気圧近傍の圧力下においては、電極間の放電電流密度を前記した0.2～300mA/cm²の範囲とすることにより、金属化合物をプラズマ励起させ、且つ、そのプラズマをグロー放電状態に保ち、反射防止層の形成に至らせることが可能となる。

【0034】又、本発明における電極間の放電電流密度

とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値をいい、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。

【0035】一般にプラズマ中の電子密度、所謂、プラズマ密度は、プローブ法や電磁波法によって測定される。

【0036】しかし、大気圧近傍の圧力では、電極間の放電は、元来、アーク放電に移行し易いので、探針をプラズマ中に挿入するプローブ法では、探針にアーク電流が流れてしまい、正確な測定はできない。

【0037】又、発光分光分析やレーザ吸光分析などによる電磁波法は、ガスの種類によって得られる情報が異なるので分析が困難である。

【0038】一方、大気圧近傍の圧力下におけるグロー放電においては、低ガス圧放電に比して、ガス分子密度が大きいので、電離後、再結合までの寿命が短く、電子の平均自由行程も短い。そのため、グロー放電空間が電極に挟まれた空間に限定されるという特徴がある。

【0039】それ故に、プラズマ中の電子はそのまま電極を通して電流値に変換され、電子密度（プラズマ密度）は放電電流密度を反映した値であると考えられ、本発明者等の実験によると、この放電電流密度により、薄膜形成制御が可能であることが判明している。

【0040】図1に、本発明者らが用いた放電プラズマ発生装置と、その放電電圧および放電電流の測定に用いた測定回路図を示す。

【0041】この放電プラズマ発生装置においては、平行平板型の一對の電極1、2間にパルス電源3からkVオーダーのパルス化された電界を印加することにより、電極1、2間にパルス電界を形成するとともに、その一方の電極2の対向面には固体誘電体4を設置した。

【0042】そして、一方の電極2とアース電位間に抵抗5を直列接続し、その抵抗5の両端をBNC端子6を介してオシロスコープ7に接続することにより、抵抗5の両端の電圧値を測定して、その抵抗5の抵抗値を用いて放電電流に換算した。

【0043】又、放電電圧は、電極1の電位を高圧プローブ8により1/1000に減衰させた上で、BNC端子9～オシロスコープ7によってアース電位との電位差を計測することによって測定した。

【0044】この測定回路においては、パルス電界による放電電流が高速に通電・遮断を繰り返しているので、測定に供したオシロスコープ7は、そのパルスの立ち上がり速度に対応したナノ秒オーダーの測定が可能な高周波オシロスコープ、具体的には、岩崎通信社製オシロスコープDS-9122とした。

【0045】又、放電電圧の減衰に用いた高圧プローブ8は、岩崎通信社製高圧プローブSK-301HVとした。

【0046】測定結果を図2に例示する。図2において波形1が放電電圧であり、波形2が放電電流を表す波形である。パルス電界の形成による放電電流密度は、この波形2のピークーピーク値の電流換算値を電極対向面の面積で除した値である。

【0047】さて、本発明の薄膜形成方法において、金属化合物を含むガス雰囲気中で、且つ、大気圧近傍の圧力下で、電極間における放電電流密度が、 $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ である範囲を比較的容易に実現するには、対向電極間にパルス化された電界を印加する方法を挙げることができる。

【0048】大気圧近傍の圧力下においては、通常の交流電界を印加する方法では、上記放電電流密度が 0.1 mA/cm^2 以下の低い範囲しか達成されず、金属元素含有薄膜が形成されるような金属化合物のプラズマを維持することは難しい。実際に大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外のガスでは、安定してグロー放電状態が継続されず、瞬時にアーク放電に移行してしまうことが知られている。

【0049】そこで、本発明においては、電極間にパルス化された電圧を印加することにより、電極間の放電をグロー放電からアーク放電に移行する前に停止させる。電極間にこのような周期的なパルス電界を形成することにより、微視的にパルスのなグロー放電が繰り返し発生し、結果としてグロー放電状態が継続することになる。

【0050】以上のように、大気圧近傍の圧力下で、しかも、金属化合物を含有する雰囲気中では、電極間にパルス化した電界を印加することにより、安定したグロー放電状態で放電電流密度が $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ である放電プラズマを長期に渡って発生させ、反射防止層の形成に至らせることができるのである。

【0051】本発明において、反射防止層に使用される金属化合物は、特に限定されないが、グロー放電において、電子密度を大きくして、効率的にガスを分解させ、薄膜形成能力を高めるという観点から、ジメチルシラン； $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ 、テトラメチルシラン； $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、テトラジメチルアミノチタン； $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ などの有機金属化合物、モノシラン； SiH_4 、ジシラン； Si_2H_6 などの金属水素化合物、二塩化シラン； SiH_2Cl_2 、三塩化シラン； SiHCl_3 、塩化チタン； TiCl_4 などの金属ハロゲン化合物、テトラメトキシシラン； $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトラエトキシシラン； $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトラエトキシチタン； $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロポキシチタン； $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ などの金属アルコキシドなどを用いることが好ましい。安全性を考慮すると、これらの中でも、金属水素化合物、金属アルコキシドが、常温、大気中で、発火、爆発の危険性がないことから好ましく、腐食性、有害ガスの発生がないことから、金属アルコキシドが更に好ましい。

【0052】金属化合物を放電空間へ導入するには、金属化合物は、常温常圧で、気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、減圧等の手段により気化させて使用される。

【0053】金属化合物を加熱により気化して用いる場合、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシチタンなどの常温で液体で、沸点が 200°C 以下である金属アルコキシドが本発明の薄膜形成方法に好適である。上記金属アルコキシドは、溶媒によって希釈して使用されても良く、溶媒は、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用されても構わない。上記の希釈溶媒は、グロー放電において、分子状、原子状に分解されるため、形成される薄膜に対する影響は無視できる。

【0054】上述のように、本発明における金属化合物としては金属アルコキシドを用いることが好ましい。

【0055】上述のように、「金属化合物を含むガス雰囲気」とは、金属化合物がプラズマ放電するガス雰囲気中に濃度の如何を問わず、一つの成分として含まれていることを意味し、ガス雰囲気が金属化合物単独で占有されていても構わない。

【0056】しかし、経済性、安全性の観点から、上述の金属化合物は、単独雰囲気ではなく、以下に例示されるような希釈ガスによって希釈されていることが好ましい。

【0057】上記希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、窒素などが挙げられ、これらの少なくとも1種の混合物が使用される。

【0058】更に、高密度プラズマを得るには、多くの電子を有する化合物（分子量の大きい化合物）の存在下で、ガスを分解することが有効であり、それは、上記希釈ガスにも適用できる。

【0059】従って、本発明に使用する希釈ガスは、分子量が10以上であることが好ましい。分子量が10未満であるヘリウムのような気体を希釈剤として使用した場合は、グロー放電が継続しても、電子密度の低い放電状態しか達成できず、薄膜の形成には至らないか又は、形成速度が遅すぎて不経済な結果となる。

【0060】よって、プラズマ放電を行う雰囲気ガスの組成は、金属化合物 $0.0001 \sim 10$ 体積％とアルゴン及び／又は窒素 $99.9999 \sim 90$ 体積％からなる混合ガスであることが好ましい。金属化合物が 0.0001 体積％未満の場合は、高密度プラズマが得られ難く、薄膜形成効率が悪くなり、 10 体積％を超えても、薄膜形成速度に著しい向上が現れる訳ではなく、経済的に不利になるからである。

【0061】上記薄膜形成方法において、放電プラズマを発生させるために使用する電極の材質としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合

金、あるいは金属間化合物等を挙げることができる。

【0062】又、上記電極は電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、電極間の距離がほぼ一定となる構造であることが好ましく、この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等を挙げることができる。

【0063】又、本発明においては、上記電極の対向面の一方または双方に固体誘電体を設置することが好ましい。又、固定誘電体によって覆われずに電極どうしが直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすくなるため、固体誘電体はこれを設置する側の電極に密着し、且つ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。

【0064】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.5～5mm程度であることが好ましく、厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

【0065】この固体誘電体の材質は、ポリテトラフルオロエチレンやポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタニウム等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0066】ただし、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上（25℃環境下、以下同）であることが好ましい。このような誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。

【0067】又、放電電流密度が0.2～300mA/cm²である放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いると有利である。

【0068】比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタニウム5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物被膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなり、その被膜の厚みが10～1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0069】本発明における一对の電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマの利用目的等を考慮して決定されるが、1～50mmとすることが好ましい。1mm未満ではその間に発生するプラズマを表面処理等に利用する際の基材の配置のための空隙を設けるのに不充分であり、50mmを越えると均一な放電プラズマを発生することが困難となる。

【0070】本発明において、電極間にパルス電圧を印加する場合、そのパルス波形は特に限定されるものではないが、図3(A)、(B)に例示するようなインパル

ス型や、(C)に例示するような方形波型、(D)に例示するような変調型等を用いることができる。この図3には印加電圧が正負の繰り返しであるものを例示したが、正、又は、負のいずれかの極性のみのパルス電圧、所謂、片波状のパルス電圧を印加してもよい。

【0071】本発明において、電極間に印加するパルス電圧は、そのパルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短い程、プラズマ発生の際のガスの電離が、効率よく行われる。

【0072】特に、電極間に印加するパルス電圧の立ち上がりは、100μs以下とすることが好ましい。100μsをこえると、放電状態がアーク放電に移行し易く、不安定なものとなる。また、このような高速立ち上がり時間のパルス電界によって電子密度の高い放電状態を実現する効果がある。

【0073】パルス電圧の立ち下がり時間は特に規定されないが、立ち上がり時間と同程度に高速であることが好ましく、より好ましくは100μs以下である。

【0074】また、立ち上がり／立ち下がり時間の下限は特に限定しないが、電源装置等を勘案すると40ns以上が現実的である。

【0075】尚、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化の向きが連続して正である時間をいい、立ち下がり時間とは、電圧変化の向きが連続して負である時間を指すものとする。

【0076】又、電極間に形成するパルス電界は、そのパルス波形、立ち上がり及び立ち下がり時間、及び、周波数を適宜に変調されていてもよい。

【0077】尚、パルス電界は、周波数が高く、パルス幅が短い方が、高速連続薄膜形成には適している。

【0078】本発明において電極間に印加するパルス電界の周波数は、0.5kHz～100kHzの範囲とすることが好ましい。0.5kHz未満であると、薄膜形成速度が遅すぎて現実的ではなく、100kHzを超えると、アーク放電が発生し易くなる。パルス電界の周波数は、より好ましくは1kHzである。

【0079】又、パルス電界におけるパルス継続時間は、1μs～1000μsであることが好ましく、より好ましくは3μs～200μsである。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを越えるとアーク放電に移行し易くなる。

【0080】ここで、パルス継続時間とは、図4に例示するように、ON・OFFが繰り返されるパルス電界における、1つのパルス波形の連続持続時間を言い、図4(a)の波形ではパルス継続時間＝パルスデューティ時間であるが、図4(b)の波形では複数のパルスを含んだ、オンが継続する時間を言う。

【0081】更に、本発明において、パルス電界の強さは、放電プラズマの利用目的等によって適宜に選択されるが、1～100kV/cmとすることが望ましい。

【0082】1kV/cm未満であると、薄膜形成速度が遅くなり、100kVを超えると、アーク放電が発生するために好ましくない。

【0083】以上のような各条件を満足するパルス電界を形成するための電源回路の構成例を、図5にブロック図で示し、又、図6にはその動作の原理を等価的な回路図によって示す。図6においてSW1～4は、図5におけるスイッチングインバータ回路内でスイッチとして機能する半導体素子であり、これらの各素子として、500ns以下のターンオン時間及びターンオフ時間を有する半導体素子を用いることにより、電界強度1～100kV/cm、且つ、パルスの立ち上がり及び立ち下がり時間がともに40ns～100μsの高電圧、且つ、高速のパルス電界の形成を実現することができる。

【0084】次に、図6を参照しつつその動作原理を簡単に説明する。+Eは正極性の直流電圧供給部、-Eは負極性の直流電圧供給部である。SW1～4は、上記した高速半導体素子からなるスイッチング素子である。D1～4はダイオードであり、I1～I4は電荷の移動方向を示している。

【0085】まず、SW1をONにすると、電荷がI1で示す方向に移動して、放電空間の両端に置かれた一对の電極の一方側（正極性の負荷）を充電する。

【0086】次に、SW1をOFFにしてから、SW2を瞬時にONにすることにより、正極性の負荷に充電された電荷がSW2とD4を通過してI3の方向に移動する。

【0087】次いで、SW2をOFFにした後、SW3を瞬時にONにすると、電荷がI2の方向に移動して他方側の電極（負極性の負荷）を充電する。

【0088】更に、SW3をOFFにしてから、SW4を瞬時にONにすることにより、負極性の負荷に充電された電荷がSW4とD2を通過してI4の方向に移動する。

【0089】以上の動作を繰り返すことにより、図7に示した波形の出力パルスを得ることができる。〔表1〕にこの動作表を示す。この〔表1〕に示した数値は、図7の波形に付した数値と対応させてある。

【0090】

【表1】

	①	②	③	④	⑤
SW1	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
SW2	OFF	OFF	ON	OFF	OFF
SW3	OFF	OFF	OFF	ON	OFF
SW4	OFF	OFF	OFF	OFF	ON

【0091】以上の回路の利点は、負荷のインピーダンスが高い場合であっても、充電されている電荷を、SW2とD4、又は、SW4とD2の動作により確実に放電することができる点、及び、高速ターンオンのスイッチ

ング素子であるSW1、SW3を使って高速に充電を行うことができる点にあり、これにより、図4に示したような立ち上がり時間及び立ち下がり時間の極めて短いパルス化された電界を、負荷に対して、つまり一对の電極間に印加することが可能となる。

【0092】尚、本発明における薄膜形成方法において用いられるパルス電界は、直流電界を重畳することを妨げない。

【0093】本発明における薄膜形成方法は、以上説明した本発明に固有の放電プラズマの発生方法により対向電極間に発生させたプラズマを利用するものであり、対向電極間、又は、一方の電極の対向面に固体誘電体を設置する場合には、その固体誘電体と他方の電極の間、もしくは双方の電極の対向面に固体誘電体を設置する場合には、その固体誘電体の間に、処理すべき基材を配置する。

【0094】本発明の方法においては、薄膜形成処理すべき基材を加熱したり冷却してもよいが、室温でも十分に処理できる。

【0095】本発明における偏光子保護フィルムは、少なくとも偏光子の片面に接着され、常法により本発明の偏光板を製造することが出来る。

【0096】本発明において、偏光子とは、偏光機能を有するPVA製フィルムまたはシートを意味し、例えば、PVAフィルムにはヨウ素を吸着させた後、ホウ酸浴中で一軸延伸したPVA・ヨウ素系偏光子、PVAフィルムに二色性の高い直接染料を拡散吸着させた後、一軸延伸したPVA・染料系偏光膜、PVAフィルムにヨウ素を吸着させ延伸してポリビニレン構造としたPVA・ポリビニレン系偏光膜などが挙げられる。

【0097】本発明の偏光子保護フィルムは、上記偏光子の少なくとも片面に用いる必要があり、望ましくは両面に用いる方がよい。

【0098】偏光子との接着（張り合わせ）には、粘着剤、接着剤など公知の技術が使用できる。例えば、接着剤には、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアクリル系等が挙げられる。粘着剤を例示すると、ポリエステル系、アクリル系、シリコン系、ゴム系が挙げられる。

【0099】また、貼り合わせる前処理として、接着層との接着性を確保するため表面改質処理を行うのが良い。表面改質の手段としては通常の方法が利用でき、化学処理方法として、接着剤分子と反応しうるような官能基をもつモノマーあるいはポリマーを表面に付ける表面グラフト化手法、表面に別のポリマーもしくはモノマーをコーティングする方法、カップリング剤処理、酸化力の強い薬品による処理、表面層を除去する薬品処理、表面層を強化するCASING処理、表面粗化手法としての薬品処理、物理的処理方法として、紫外線照射処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、プラズマジェット処理、表面粗化手法としてのエスパッタ処理等が挙げられ

る。

【0100】本発明の反射防止フィルムには、反射防止層の表面に、更に防汚層を形成することができる。上記防汚層としては、フッ素系シランカップリング剤を、スピンコーター、ディッピング装置、マイクログラビアコーター等の塗工装置によって、上記反射防止層上に塗工、乾燥することにより形成される。尚、スピンコーター、ディッピング装置では連続処理が行えずバッチ処理になる。

【0101】上記フッ素系シランカップリング剤の市販品としては、例えば、信越化学社製コート剤「KP-801M」 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NH}_2)_3]$ 、東芝シリコン社製 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ の100%溶液等が挙げられる。上記コート剤「KP-801M」は溶剤TFB（成分：1,3-ビス（トリフロロメチル）ベンゼン、セントラル硝子社製）で希釈して使用される。

【0102】上記防汚層は、例えば、防汚剤を溶剤によって希釈したものを、スピンコーター、ディッピング装置、マイクログラビアコーター等によって塗工することに形成することができる。上記スピンコーター、ディッピング装置を使用する場合は、連続処理ができずバッチ処理となる。

【0103】（作用）偏光子保護フィルムは、加わる外力（偏光子の収縮応力、張り合わせ時の歪み、ディスプレイ組み込み時の歪み等）によって見かけ上複屈折が変化してしまう。また、高温高湿環境下においては偏光子の収縮応力はより大きいものとなる。そして、これらを支配する物性が光弾性係数 $(\Delta n = C \times \sigma)$ （ Δn ：複屈折、 C ：光弾性係数、 σ ：応力）であり、光弾性係数が小さい場合に、外力に対する複屈折の変化も小さくなるため、表示性能が向上する。このため、本発明1では、光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{kgf}$ 以下である該フィルム上に、反射防止層が形成されているので、(1) 偏光子の寸法変化等によって偏光子保護フィルムに外力が加わった場合においても複屈折率が小さく、液晶ディスプレイに組み込んだ場合優れた表示品質を提供できる。(2) 従来の偏光子保護フィルムに比べ、耐湿性、耐熱性に優れた偏光板を提供できる。(3) 外光の写り込み及び内部反射のない反射防止機能を持った偏光板を提供できる。(4) 本発明の基材フィルムは、押し出し成型法での製造に適しているため、生産性が向上し、安価な偏光板を提供できる。本発明2では、大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印可することにより、放電プラズマを発生させ、反射防止層を形成するので、従来、低圧力下で行われていた反射防止層の形成が、大気圧近傍で、短時間にできるようになった。本発明3では、請求項1記載の偏光子保護フィルムが、偏光子の少なくとも片面に接着されているので、問題となる偏光子と液晶パネルの間に用いられる場合の偏光子保護フィルムの複屈

折変化が解消され、良好な液晶表示性能を得られる。

【0104】

【実施例】以下、実施例を掲げて、本発明のを更に詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0105】（実施例1）

<偏光子保護フィルムの作成>下記手順により、偏光子保護フィルムを作成した。

1) 基材フィルムの作製

ポリカーボネイト樹脂（帝人化成（株）パンライトAD5503 比重1.2）、スチレン無水マレイン酸共重合体（積水化成工業（株）ダイラークD232 比重1.08）を、重量比2：8の配合組成で下記条件下で溶解混練し基材フィルムを作成した。

押出機：同方向2軸（池貝機販（株）PCM30）、押出温度210～240℃

Tダイ：幅500mm、コートハンガータイプ

吐出量：12kg/hr

3本ロール引取機で速度6m/min、ロール温度120℃で成形して、平均厚み60μmの幅430mmのフィルムを得た。その後、表面処理として片面に50W/m²・minのコロナ処理を施した。

2) ハードコート層の塗工

ハードコート剤として、多官能アクリレート（大日精化社製、EXF37）100重量部とコロイダルシリカ（東芝シリコン社製、UVHC-1105）10重量部との混合溶液を、トルエンで上記混合溶液分が40%になるように希釈し調整した。次に、上記基材フィルムの片面に、マイクログラビアコーターによって、上記ハードコート剤を塗工し、加熱乾燥した後、300mmJ/cm²で紫外線ランプを照射し、厚さ5μmのハードコート層を作成した。その後、上記ハードコートフィルムの表面を0.6kW、3m/分で、4回コロナ放電処理を施した。

【0106】3) 反射防止層の形成

(3-1) 処理装置

使用した放電プラズマ処理装置は、図8に示されるように、容量10リッターのステンレス製の容器82からなり、直流電源81-1、交流電源81-2、上部電源84、下部電源85、固体誘電体86（上部電極にも装着してあるが、図10には記載されていない）、基材87、ガス導入管88、希釈ガス導入管、ガス排気口810、排気口811から構成されている。

(3-2) TiO₂層上とSiO₂層の形成

上記処理装置において、下部電極85は直径140mmで、表面を比誘電率16の二酸化ジルコニウム（以下、ZrO₂と記す）誘電体86で被覆し、その上に処理する基材87として、上記フィルムを配置した。

【0107】上部電極84は、直径80mmで、直径1mmの穴が5mm間隔で配設されており、表面は比誘電

率16の ZrO_2 誘電体86が被覆してあり、フィルム表面から2mm上方にを配置した。

【0108】油回転ポンプ(図8に記載されていない)で、容器内が0.1 Torrになるまで、ガス排出口811から排気した後、希釈ガス導入管89を通じてアルゴン(Ar)ガスを導入し、容器の圧力を760 Torrとした。

【0109】しかる後に、上部電極84に接続した(反応)ガス導入管88から気化したテトライソプロポキシチタン、アルゴンの混合気体を導入し、該混合気体導入後の容器内のガス圧力比(体積比)が、テトライソプロポキシチタン:アルゴン=0.5:99.5となるように調整した。

【0110】上記混合気体を1分間導入した後に、上部電極84と下部電極85の間に、電圧立ち上がり時間5 μ s、パルス継続時間20 μ s、波高値4kV、放電電流密度41mA/cm²、周波数6kHzのパルス電界を印加し、放電プラズマ発生空間83に3秒間放電して二酸化チタン(TiO_2)薄膜180Åをハードコート表面に形成した。

【0111】引き続き、上記上部電極84に接続した(反応)ガス導入管88から気化したテトラエトキシシラン、アルゴン、酸素の混合気体を導入し、該混合気体導入後の容器内のガス圧力比(体積比)が、テトラメトキシシラン:アルゴン:酸素=1:7:92となるように調整した。

【0112】上記混合気体を1分間導入した後に、上部電極84と下部電極85の間に、電圧立ち上がり時間5 μ s、パルス継続時間20 μ s、波高値16kV、放電電流密度150mA/cm²、周波数8kHzのパルス電界を印加し、放電プラズマ発生空間83に3秒間放電して二酸化珪素(SiO_2)薄膜260Åを上記 TiO_2 薄膜表面に積層した。

【0113】更に、上記同様の方法にて、 TiO_2 薄膜1410Å(放電時間20秒)を積層し、さらに SiO_2 薄膜880Å(放電時間10秒)を積層し、400~700nmにおける平均反射率が、0.5%の反射防止層を得た。

【0114】<偏光子の作製>酸化度99%の厚み75 μ mのPVA未延伸フィルムを室温の水で洗浄した後、縦一軸に5倍延伸を行った。このフィルムの緊張状態を保持したままヨウ素0.5wt%、ヨウ化カリウム5wt%からなる水溶液に浸漬し二色性色素を吸着させた。さらにホウ酸10wt%、ヨウ化カリウム10wt%からなる50℃の水溶液で5分間架橋処理を行い偏光子を得た。

【0115】<偏光板の作製>ポリエステル系樹脂溶液(製品名:TM-593、東洋モートン社製)100重量部、イソシアネート系硬化剤溶液(製品名:CAT-56、東洋モートン社製)を18重量部を配合後、酢酸

エチルで固形分濃度(以下TNV)が30%になるように希釈し、偏光子にバーコーターで塗布した。80℃で1分間乾燥し、乾燥後厚みは3 μ mであった。これを、上記で得られた偏光板保護フィルムのコロナ処理面に、80℃に加熱したロールを用いて熱ラミした。もう片面は上記接着剤溶液を上記で得られた偏光板保護フィルムのコロナ処理面に同条件で塗布乾燥し、3 μ mになった接着層にすでに得られた偏光子/偏光板保護フィルム積層体を上記同条件で熱ラミして偏光板とした。これをさらに40℃2日間の硬化を行ったのち、下記方法にて、光弾性係数を算出し、耐久性試験前後の液晶ディスプレイの表示状態の品質について評価した。

【0116】(実施例2)

<偏光子保護フィルムの作成>基材フィルムとして、熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂(日本ゼオン社製、ZENOR1600R)を一軸押出機に供給し、275~290℃で押し出して厚さ60 μ mの熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂フィルムを得た。次いで、40W/m²/minの条件でコロナ放電処理を行った。さらに、上記フィルムに実施例1と同様に、ハードコート層、及び、反射防止層を形成し偏光子保護フィルムを得た。

【0117】<偏光板の作成>接着剤層として、ポリエステルポリオール溶液(東洋モートン社製、TM-593)100重量部とイソシアネート系硬化剤溶液(東洋モートン社製、CAT-56)18重量部を混合し、上記偏光板保護フィルムに塗布、乾燥し、厚さ3 μ mの接着剤層が積層された偏光板保護フィルムを得た。さらに、実施例1と同様に偏光子、及び、偏光板を作成した。

【0118】(実施例3)

<偏光子保護フィルムの作製>

1) 基材フィルム

基材フィルムとして、ポリメチルペンテン樹脂(三井化学社製、商品名「TPXRT18」、密度0.833g/cm³、融点240℃、メルトフローレート26g/10分(260℃5kg ASTM D 1238))を下記条件で熔融混練し、基材フィルムを作成した。

押出機: 単軸押出機50 ϕ 、L/D=28、押出温度270~300℃

Tダイ: コートハンガータイプ、幅500mm

吐出量: 12kg/hr

3本ロール引取機でロール温度60℃とし6m/minの速度で成形して平均厚み60 μ m、幅430mmのポリメチルペンテンフィルムを得た。その後、表面処理として片面に50W/m²/minでコロナ放電処理を施した。

2) ハードコート層の塗工

ハードコート剤として、多官能アクリレート(大日精化社製、EXF37)100重量部、コロイダルシリカ(東芝シリコン社製、UVHC-1105)35重量

部、ウレタンアクリレート（大日精化社製、U02）との混合溶液を、トルエンで上記混合溶液分が40%になるように希釈し調整した。次に、上記基材フィルムの片面に、マイクログラビアコーターによって、上記ハードコート剤を塗工し、加熱乾燥した後、 $300\text{mmJ}/\text{cm}^2$ で紫外線ランプを照射し、厚さ $5\mu\text{m}$ のハードコート層を作成した。

3) 反射防止層

上記フィルムに実施例1と同様にして、反射防止層を形成し、偏光子保護フィルムを得た。

【0119】<偏光板の作成>さらに、実施例1と同様にして接着剤層、偏光子、偏光板を作成した。

【0120】（実施例4）

<偏光子保護フィルムの作製>基材フィルムとして、ポリサルホン（PSu）樹脂（帝人アモコエンジニアプラスチック社製、商品名「UDE L, P-3500」）の30重量%アニソール溶液を調製し、PET基材上に流延し 60°C で5分間、 120°C で5分間、更に 170°C で5分間乾燥し、厚み $10\mu\text{m}$ のPSuフィルムを作製した。基材フィルムとして、エチレン-テトラシクロドデセン共重合体（三井石油化学社製、商品名「APE L 6015」, 以下「APE L」と記す）の30重量%シクロヘキサン溶液を調製し、PET基材に流延し、 60°C で5分間、 120°C で5分間乾燥した後基材より剥離し、厚み $70\mu\text{m}$ のAPE Lフィルムを作製した。さらに、上記フィルムに実施例1と同様にして、ハードコート層、及び、反射防止層を形成し偏光子保護フィルムを得た。

<偏光板の作製>アクリル酸ブチル94.8重量部、アクリル酸5重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.2重量部を過酸化ベンゾイル0.3重量部の存在下で酢酸エチルを溶媒として共重合し、重量平均分子量（Mw）120万、Mwと数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が3.9であるアクリル系ポリマーの酢酸エチル溶液を得た。得られたアクリル系ポリマーの酢酸エチル溶液にトルエンを加えて希釈しアクリル系ポリマー13重量%のトルエン溶液とした。この溶液にイソシアネート架橋剤（日本ポリウレタン社製、商品名「コロネートL」）2.0重量部を添加し攪拌した溶液を離型フィルムに塗布し、発泡しないように 60°C で5分間、更に 100°C で5分間の2段階で乾燥させて粘着剤層を形成した。上記粘着剤層面に軽剥離性の離型フィルムを貼り合わせた。この方法により平均厚みが $10\mu\text{m}$ の粘着剤層を作製した。

【0121】上記PSuフィルム（厚み $10\mu\text{m}$ ）とAPE Lフィルムよりなる各偏光子保護フィルムの各々の片面に $40\text{W}/\text{m}^2/\text{min}$ でコロナ放電処理を行い、コロナ放電処理面を向き合わせて前記粘着剤層（厚み $10\mu\text{m}$ ）を介して貼り合わせ、PSuフィルム/APE

Lフィルムの積層フィルムとし、該積層フィルムの両面にそれぞれ $40\text{W}/\text{m}^2/\text{min}$ でコロナ放電処理を行い、これを液晶セル側の保護フィルムとした。

【0122】一方、PC樹脂フィルム（厚み $50\mu\text{m}$ ）の片面に $40\text{W}/\text{m}^2/\text{min}$ でコロナ放電処理を行い、これを背面用保護フィルムとした。上記液晶セル面側保護フィルムのAPE L樹脂層面と背面用保護フィルムのコロナ放電処理面に、ポリエステル系接着剤（東洋モートン社製、商品名「TM-593」）の30重量%酢酸エチル溶液を乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ となるように塗布し、 90°C で乾燥した。前記偏光子の両面に上記接着剤面を貼り合わせて偏光板とした。

【0123】（比較例1）基材フィルムとして、実施例1で用いたポリカーボネイト樹脂とスチレン無水マレイン酸共重合体の重量比7:3の配合組成にした以外は、実施例1と同様にして偏光板を作成した。

【0124】（比較例2）基材フィルムとして 75μ のトリアセチルセルロースのアルカリ鹼化フィルムを使用し、ポリビニルアルコール系接着剤（商品名ゴーセノールNH17、日本合成化学（株）社製）の3wt%水溶液を塗布厚 1μ になるよう塗布し、 90°C で乾燥し、反射防止層を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして偏光板を作成した。

【0125】<評価方法>

（1）光弾性係数の算出

上記実施例及び比較例にて作製した偏光子保護フィルムを幅 10mm ×長さ 100mm に切り出し長辺方向に荷重をかけながら位置差を測定して、その近似直線の傾きから光弾性係数を求めた。

荷重の測定：フォースゲージ DPS-5（IMADA社製）

水準：0、0.5、1.0、1.5kg

位相差の測定：セナルモン法（アスカ電子社製）、測定波長 63nm

（2）耐久性試験

高温試験： 80°C の高温乾燥機にて700時間放置した。

高温高湿試験： 60°C 90%RHの高温高湿試験機にて700時間放置した。

（3）品質評価

市販の15inch TFTモニターの表面側偏光板の代わりに上記で作製した偏光板を貼り付けて画像を目視観察した。

【0126】評価の結果について表2に示した。本発明の偏光子保護フィルムを用いた偏光板は、色ムラ、コントラストの低下が発現せず、液晶ディスプレイの表示状態に極めて優れていた。

【0127】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
基材フィルム組成 重量比	PC/S-MAN 2/8	ポリサルホン —	ポリサルホン —	PSu/APEL 1/7	PC/S-MAN 7/3	TAC —
反射防止層の有無	有	有	有	有	有	無
光弾性係数 ($\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{kgf}$)	3.6	0.4	6.1	4.0	62	12.7
LCDの表示状態						
製造直後	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	全面でコントラスト低下	問題なし
耐久性試験後	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	全面でコントラスト低下	端部でコントラスト低下

PC：ポリカーボネイト樹脂、S-MAN：スチレン無水マレイン酸共重合体、PSu：ポリスチレン樹脂、PSu：ポリサルホン樹脂、APEL：エチレン-テトラシクロドデセン樹脂、TAC：トリアセチルセルロース樹脂

【0128】

【発明の効果】本発明1では、光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{kgf}$ 以下である基材フィルム上に、反射防止層が形成されているので、(1)偏光子の寸法変化等によって偏光子保護フィルムに外力が加わった場合においても複屈折率が小さく、液晶ディスプレイに組み込んだ場合優れた表示品質を提供できる。(2)従来の偏光子保護フィルムに比べ、耐湿性、耐熱性に優れた偏光板を提供できる。(3)外光の写り込み及び内部反射のない反射防止機能を持った偏光板を提供できる。(4)本発明の偏光子保護フィルム用基材フィルムは、押し出し成型法での製造に適しているため、生産性が向上し、安価な偏光板を提供できる。本発明2では、大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印可することにより、放電プラズマを発生させ、反射防止層を形成するので、従来、低圧力下で行われていた反射防止層の形成が、大気圧近傍で、短時間にできるようになった。本発明3では、請求項1記載の偏光子保護フィルムが、偏光子の少なくとも片面に接着されているので、良好な液晶表示性能を得られる。

【0129】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いた放電プラズマ発生装置とその放電電圧及び放電電流の測定に用いた測定回路図の一例を示す説明図である。

【図2】図3の装置により得られた放電電圧（波形1）と放電電流（波形2）の測定結果を示すグラフである。

【図3】本発明において一対の電極間に印加するパルス電圧の波形の例を示す説明図である。

【図4】本発明でいうパルス電界継続時間の説明図である。

【図5】本発明を適用した装置において用いるのに適した電源回路の構成例を示すブロック図である。

【図6】等価的な回路図で示す図7の回路の動作原理の説明図である。

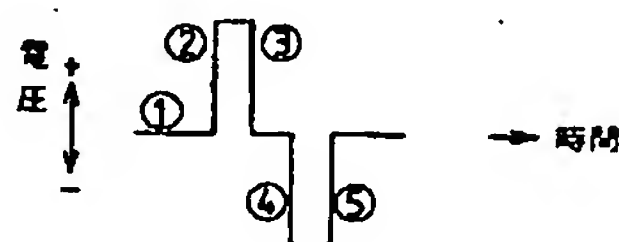
【図7】図6に示された動作原理により得ることのできるパルス電圧波形の説明図である。

【図8】本発明の各実施例で用いた放電プラズマ発生装置の構成を示す模式図である。

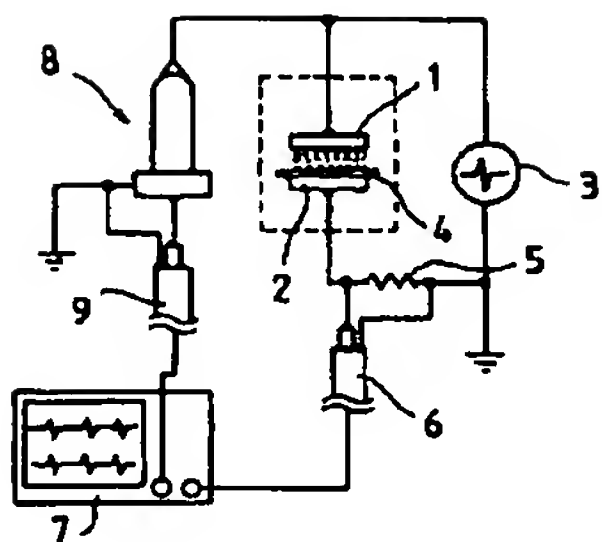
【符号の説明】

- 1、2 電極
- 3 パルス電源
- 4 固体誘電体
- 5 抵抗
- 6、9 BNC端子
- 7 オシロスコープ
- 8 高圧プローブ
- 81-1 直流電源
- 81-2 交流電源（高電圧パルス電源）
- 82 ステンレス製容器
- 83 放電プラズマ発生空間
- 84 上部電極
- 85 下部電極
- 86 固体誘電体
- 87 基材
- 88 ガス導入管
- 89 希釈ガス導入管
- 810 ガス排出口
- 811 排気口

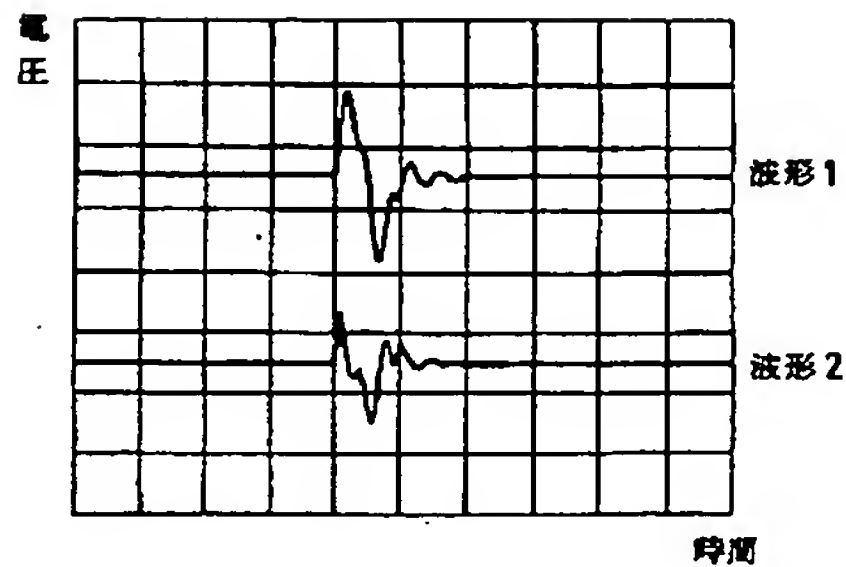
【図7】



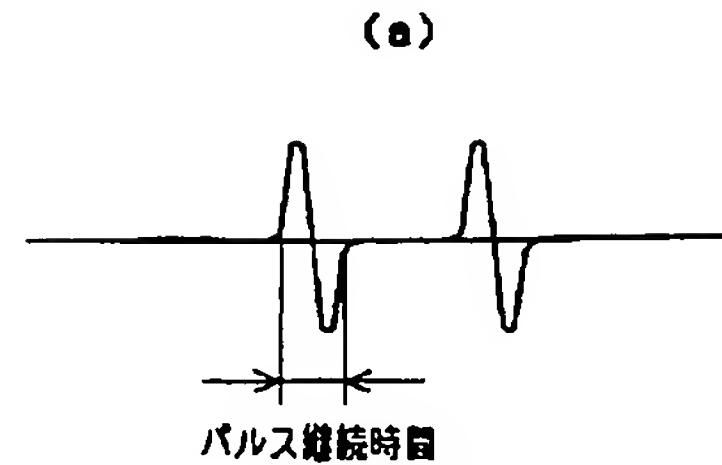
【図1】



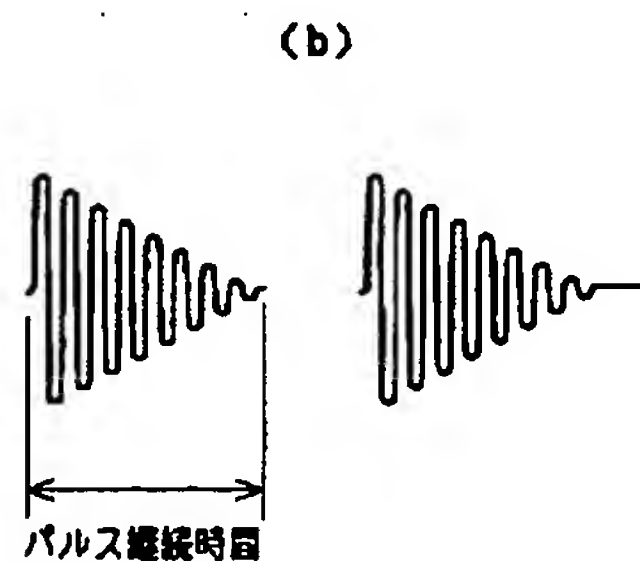
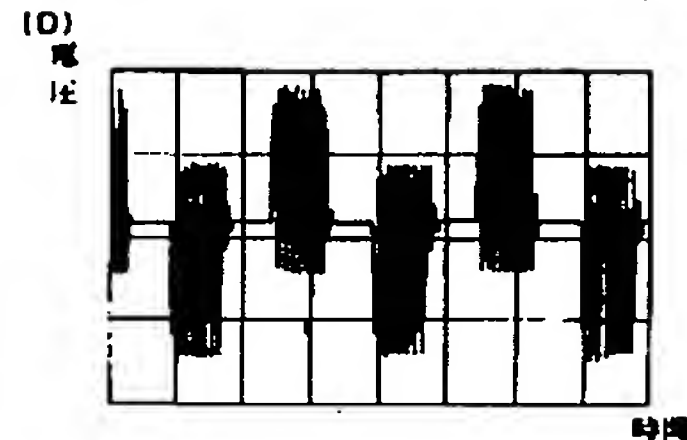
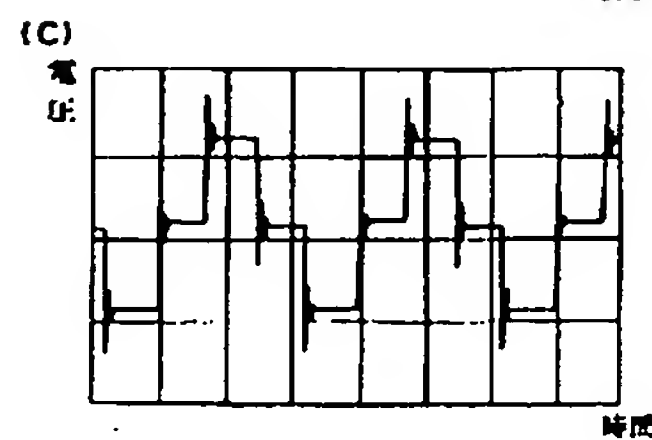
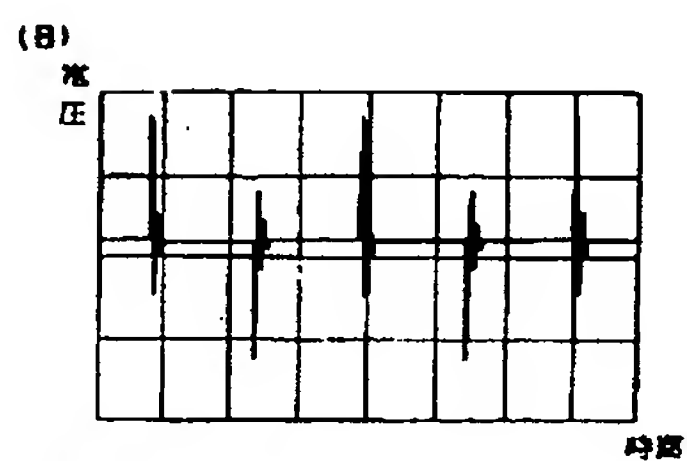
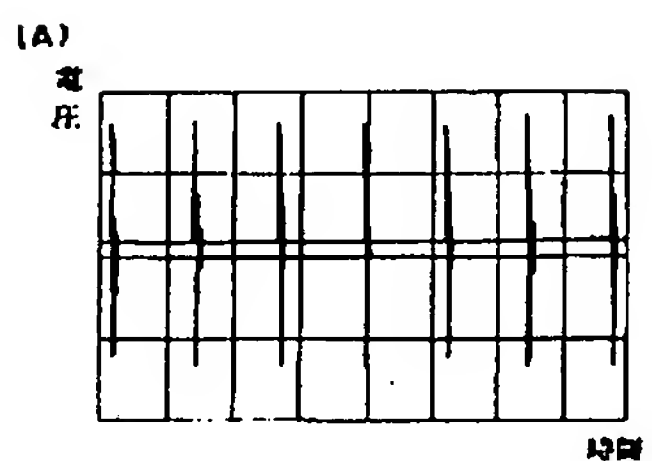
【図2】



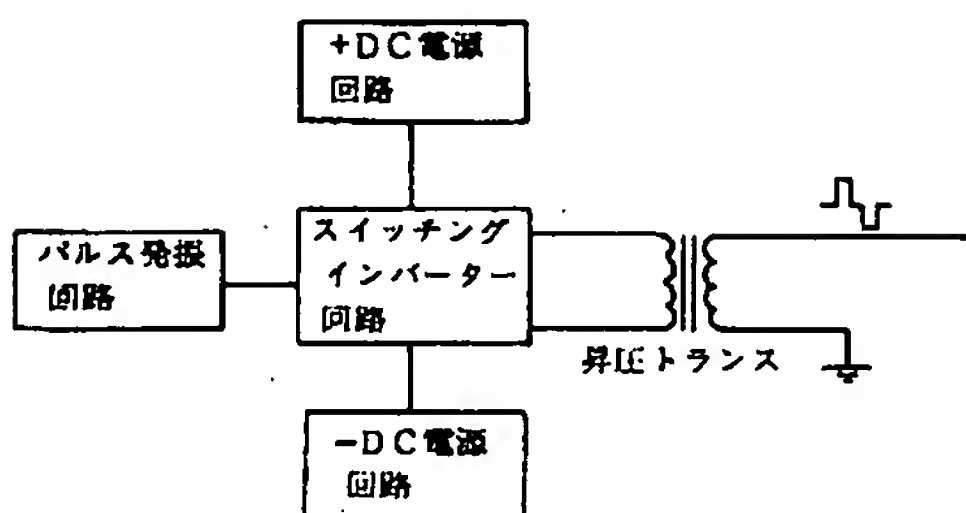
【図4】



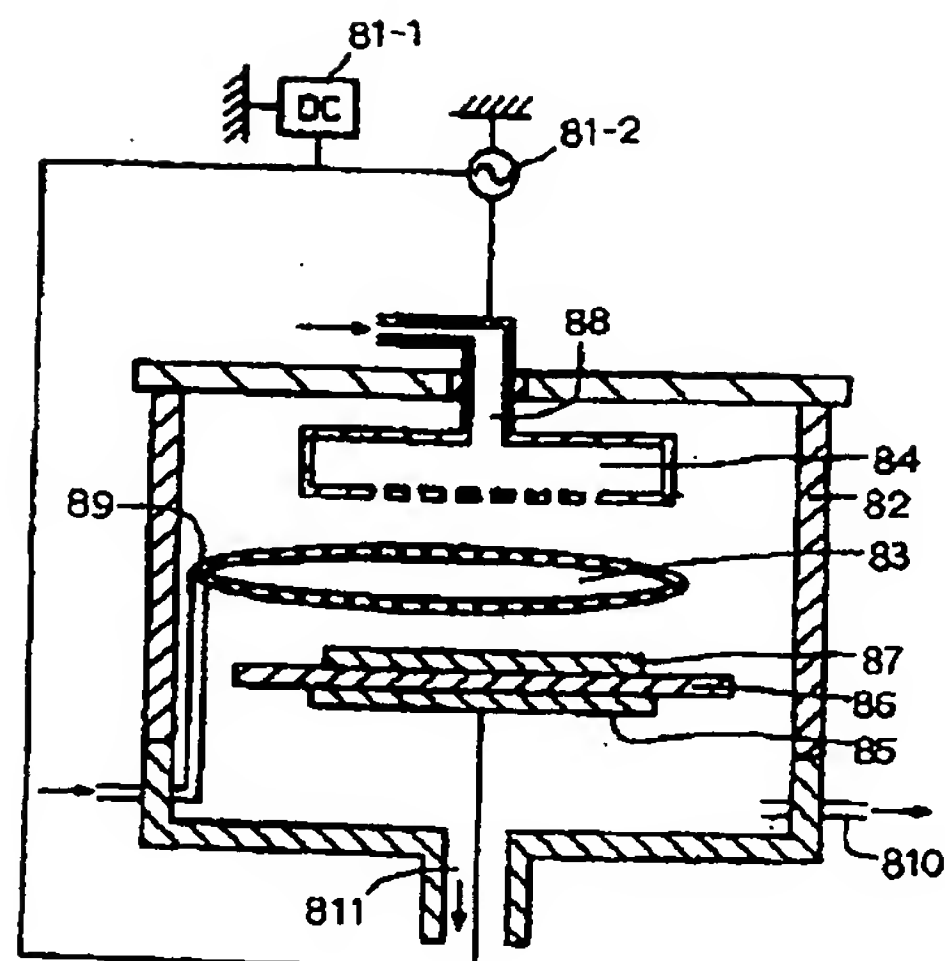
【図3】



【図5】



【図8】



【図6】

